Versión Electrónica Gratuita

BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA.
Formulación, solución y usos en Procesos Industriales.
Corregida y aumentada.

Libro de Texto por

HERNÁN DARÍO ALVAREZ ZAPATA

Editorial ArtBox Medellín, 2011

Prohibida su venta

Medellín, 14 de agosto de 2013

Índice general

1. Introducción **5**

2. Representación y Análisis de Procesos **13**

2.1. Mecanismos de representación de Sistemas Dinámicos 15

2.2. Los Procesos Como Operaciones de Transporte, Transferencia y Transformación de Materia y Energía 20

2.2.1. Quemadores 21

2.2.2. Fluidizadores de Sólidos 24

2.2.3. Secadores de Sólidos. 26

2.2.4. Mezcladores y Homogenizadores 28

2.2.5. Intercambiadores de Calor 29

2.2.6. Reactores Químicos 32

2.2.7. Evaporadores 33

2.2.8. Cristalizadores por Enfriamiento 35

2.2.9. Torres de Enfriamiento 37

2.2.10. Torres de Destilación 40

3. Principio General de Conservación, Ecuaciones de Balance y Algoritmo de Solución **43**

3.1. Principio General de Conservación y Ecuaciones de Balance 44

3.1.1. La Ecuación General de Balance de Materia 44

3.1.2. La Ecuación General de Balance de Energía 45

3.1.3. El Proceso como un Sistema Matemático 49

3.1.4. Homogeneidad de los Balances Respecto a los Flujos 51

3.2. Análisis de Procesos sin Reacción Química 52

3.2.1. Un Algoritmo Secuencial de Solución 52

4. Balances en Procesos Sin Reacción Química 61

4.1. Análisis en Procesos de Equipo Único 61

4.1.1. Calentamientos y Enfriamientos sin Cambio de Fase: Uso de la Capacidad Calorífica 61

4.1.2. Operaciones de Cambios de Fase: Uso del Calor Latente 70

4.1.3. Disolución y Concentración de Soluciones: Uso del Calor de Solución y Gráficos Entalpía-Composición 74

4.1.4. Secado y Humidificación de Gases. 81

4.2. Análisis en Procesos de Equipos Múltiples 91

4.2.1. Corrientes Directas 91

4.2.2. Corrientes de Reciclo 91

4.2.3. Corrientes de Derivación 91

4.2.4. Corrientes de Purga 92

5. Balances en Procesos Con Reacción Química 117

5.1. Estequiometría Generalizada 117

5.2. Análisis de Procesos con Reacción Química 122

5.2.1. Un Algoritmo Secuencial de Solución Ampliado 122

5.2.2. Procesos con Reacción Química Única en Reactor Único 123

5.2.3. Procesos con Reacción Química Única en Reactores Múltiples 132

5.2.4. Procesos con Reacciones Químicas Múltiples en Reactor Único 143

5.2.5. Procesos con Reacciones Químicas Múltiples en Reactores Múltiples 149

6. Balances y Modelos Dinámicos de Procesos 159

6.1. Características Dinámicas de un Proceso 161

6.2. Modelamiento de Procesos 162

6.3. Obtención del Modelo Dinámico a partir de los Balances de Materia y Energía. . . . 165

6.3.1. Generalidades 165

6.3.2. Los Balances de Materia y Energía Como Generadores de Estructura en Modelos Semifísicos 168

6.4. Un Comentario Sobre la Obtención de Otros Modelos Dinámicos de Procesos 184

6.4.1. Modelos con algún tipo de Regresión 184
6.4.2. Modelos polinomiales 184
6.4.3. Modelos matemáticos tipo red 184
6.4.4. Modelos simbólicos 185

7. Anexos **187**

ANEXOS **187**

7.1. Anexo A. Cálculo del Calor Latente desde datos de Cp 187
7.2. Anexo B. Balances en estado no estacionario y modelos dinámicos de proceso 189
7.2.1. Generalidades 189
7.2.2. Un Procedimiento Sugerido 191

BIBLIOGRAFIA **197**

Capítulo 1

Introducción

Este texto está dedicado a los Balances de Materia y Energía como herramienta fundamental de la Ingeniería de Procesos. Saber realizar ese tipo de conteos (balances), se considera un tarea primaria e indispensable en la formación de un buen Ingeniero de Procesos. En tal sentido, uno de los requisitos que siempre debe cumplir un buen ingeniero que trabaje en el proceso es que la planta misma le “quepa” en la cabeza. Esta frase tan coloquial indica la capacidad que debe tener tal ingeniero para visualizar el proceso como una sola estructura general, que se pueda incluso poner en una hoja de papel para analizarlo. Es así como algunos ingenieros con experiencia pueden resolver problemas de la planta con una simple instrucción dada telefónicamente. Eso sólo es posible después de que el proceso ha pasado por varios análisis, en ocasiones hechos en la mente misma del ingeniero, otras veces en las reuniones del grupo técnico de la planta. Lo importante es que tales análisis se realicen procurando que sean lo más rigurosos posibles, cosa que en el análisis mental puede faltar, puesto que al no formalizarse en papel o en un programa de computadora, todo el análisis queda a merced de la memoria. Es por eso que existen formalismos para realizar el análisis del proceso de modo que quede una información perdurable y útil al grupo de ingenieros que lo realiza y a otros que pueden tomarlo como herencia para su capacitación en la operación de la planta. Uno de esos formalismos, tal vez el infaltable, son los Balances de Materia, Energía y Cantidad de Movimiento (BMECM), tanto en el estado estacionario como en el transitorio. Existen otros formalismos, de carácter simbólico, como los grafos dirigidos signados o las redes de petri, aunque su uso está todavía muy sesgado al diagnóstico de fallas en plantas de proceso. La ventaja principal de los BMECM es que su construcción es muy intuitiva, partiendo del principio general de la conservación de materia, de energía y de cantidad de movimiento. Dependiendo del estado para el que se formulen los balances, su solución será casi directa (balances en estado estacionario) o algo más laboriosa (balances en estado transitorio). Son precisamente los balances en estado transitorio los que forman la base de cualquier modelo del proceso que se construya basado en la descripción de los fenómenos involucrados en el proceso. Adicionalmente, el modelo dinámico obtenido así, contiene los balances en el estado estacionario como un caso especial de su solución matemática. Bien sea que ya se cuente con un modelo dinámico completo o que sólo se cuente con el sistema algebraico formado por los balances en estado estacionario, el ingeniero posee una formidable herramienta para abordar el análisis del proceso.

El análisis del proceso se refiere a la aplicación de métodos para la especificación y estudio detallado del mismo, con el fin de obtener modelos que describan los aspecto de interés en el comportamiento del proceso. El análisis comprende un examen global del proceso contando con dichos modelos,

pero enfocado en particularidades que el ingeniero desea conocer para optimizar, operar o controlar su proceso. Nótese el papel crucial que desempeña el modelo en cualquier rutina de análisis, sin importar que clase de modelo se use. Aunque existen diversos tipos de modelos posibles, en este trabajo sólo se abordan los modelos matemáticos basados en los fenómenos involucrados en el proceso. Tales modelos se denominan fenomenológicos puesto que las ecuaciones que describen las relaciones entre las variables de interés del proceso se basan en principios físicos y químicos. La construcción de tales modelos está totalmente regida por la obtención de los Balances de Materia, Energía y Cantidad de Movimiento, apoyados en el principio de conservación y en los fenómenos de trasporte. Debe resaltarse que es sobre una representación del proceso y no sobre el proceso físico mismo sobre lo que el ingeniero aplica todo su conocimiento. Por lo tanto, es de vital importancia que los ingenieros estemos en capacidad de generar buenas representaciones del proceso, sin importar su caracter verbal, simbólico o matemático. Cada tipo de representación resulta útil bajo unas condiciones dadas del análisis, llegando incluso a complementarse unos y otros de manera muy armoniosa: una descripción verbal completa del proceso se sigue de un diagrama de flujo de proceso (o diagrama pictórico), que se simplifica a un diagrama de flujo en bloques, dando paso a un grafo dirigido signado, para terminar en un modelo matemático del proceso mismo representado mediante un diagrama de flujo de información y un conjunto de ecuaciones.

Es evidente que la utilidad final del análisis del proceso se fundamenta en el papel de los ingenieros en las industrias de proceso, los cuales se ocupan en dos tipos de operación de plantas: nuevas o modificadas. En ambos casos, tanto el control y operación como la optimización constituyen las dos funciones más importantes de los ingenieros. Un segundo tipo de trabajo de los ingenieros es el diseño, el cual resulta en cierto modo más difícil puesto que los datos de la planta real no son conocidos de antemano, y por esta razón el ingeniero tiene que utilizar una parte importante de su criterio intuitivo. Cuando se modifican plantas existentes o se diseñan plantas similares a otras ya construidas, el ingeniero puede disponer de una importante experiencia. En cualquiera de las labores previamente descritas, el análisis de procesos ocupa un lugar fundamental. Una instancia superior del análisis de procesos sólo es realizable cuando se programa un simulador para el modelo dinámico completo o incluso para los BMECM en estado estacionario. Esto permite probar relaciones combinadas que describan las partes individuales del proceso. Tanto el diseño como la operación se pueden facilitar mediante la simulación del proceso o de sus partes. En primer lugar, es muy difícil que la dirección de la empresa permita a los ingenieros introducir arbitrariamente cambios en una instalación que opera satisfactoriamente por el simple hecho de ver que es lo que ocurre. Además, los modelos matemáticos de los procesos se pueden manipular más fácilmente que las plantas reales. Por ejemplo, se puede simular la operación fuera de las condiciones o intervalos normales y también se puede hacer "fallar"la planta en simulación con el fin de encontrar las condiciones de operación prohibidas. Desde un punto de vista más general, el análisis y simulación de procesos presenta las siguientes ventajas:

1. Reducir costos en la experimentación con miras a la optimización y diseño: Se requiere de ensayos para hallar puntos óptimos de operación, así como para ajustar los sistemas de supervisión y control.

2. Extrapolación de comportamientos: se pueden probar valores extremos que resultan peligrosos para la planta real.

3. Estudio de configuraciones y evaluación de planes de acción: se pueden introducir elementos nuevos al sistema y verificar planes de acción bajo determinadas condiciones operativas.

En este trabajo se presentan los Balances de Materia y Energía (sin incluir los Balances de Cantidad de Movimiento) como herramientas primaria e indispensable en la construcción de modelos fenome-

nológicos de procesos. El énfasis principal está en la caracterización de las interacciones másicas y energéticas típicas de los procesos, primero en el estado estable y luego en el estado transiente. Un tratamiento como el que se presenta en este trabajo, tiene como principal ventaja la caracterización general de las entradas y salidas de un proceso, tanto en términos de masa como de energía. Dicha caracterización se constituye en el paso inicial y fundamental en el diseño del proceso y del sistema de control, puesto que establece claramente los límites operativos de las corrientes, concentraciones y temperaturas, así como de los sensores y elementos finales de control (análisis estático) y hace explícitas las dinámicas fundamentales del proceso (análisis dinámico).

A pesar de la utilidad y relevancia de los balances de materia y energía, los textos dedicados a tal tópico tienen dos tendencias para su solución, asociada como la indicación del punto de inicio de resolución del sistema de ecuaciones de balance: 1) La experiencia del ingeniero y 2) Un procedimiento por conteo de los grados de libertad del sistema de ecuaciones. El trabajo docente ha demostrado que el primer enfoque resulta bastante complejo para estudiantes de segundo año de ingeniería, mientras que el segundo enfoque, aunque matemáticamente sólido, no ha sido expuesto de manera asequible para estudiantes que promedian su carrera. El presente trabajo intenta un acercamiento coherente a la formulación y solución de los balances de materia y energía, pensando en su uso posterior como generadores de modelos fenomenológicos de procesos químicos. Por esta razón se da un procedimiento matemático simple y claro, tanto para la formulación como para la solución de los balances de materia y energía. El procedimiento recurre directamente a la estructura matemática misma del sistema de ecuaciones, realizando un conteo de grados de libertad (incógnitas v.s. ecuaciones) para determinar cuando el sistema es soluble y bajo esa condición, que ecuación se debe resolver primero y que secuencia seguir para resolver todo el sistema. Se supone en este trabajo que el lector tiene conocimientos de termodinámica básica, por lo que muchos conceptos sólo se introducen de manera sucinta, previamente a su utilización. Del mismo modo, los fenómenos de trasporte (cantidad de movimiento, materia y energía) se presentan de manera breve suponiendo que el lector también posee conocimientos básicos en el tema.

El texto está organizado como sigue. En el Capítulo 2 se habla de la representación de procesos, se presentan las generalidades de los procesos y su abstracción como sistemas. Se mencionan las diversas herramientas del análisis estático y dinámico de los procesos y se caracterizan las posibles representaciones de proceso-sistema utilizadas en ingeniería. Adicionalmente, se presenta la descripción de diez de los procesos más representativos de la industria de procesos. En el Capítulo 3 se explone el principio general de conservación, mostrando como es el fundamento para la deducción de las ecuaciones de balance. Al final del capítulo, se presenta una propuesta de Algoritmo de Solución para los balances de materia y energía de un procesos. El Capítulo 4 aborda el análisis estático de procesos por medio del balance de materia y energía sin reacción química. Se evoluciona desde el análisis de procesos con un sólo equipo hasta procesos de múltiples equipos o etapas, sin considerar procesos con reacción química. En el Capítulo 5 se exponen y desarrollan los análisis estáticos de procesos con reacción química mediante balances de materia y energía. Se presentan las herramientas útiles para su construcción y se extiende el procedimiento de solución general planteado en el Capítulo 3. Finalmente en el Capítulo 6 se presenta el análisis dinámico del proceso, en su generalidad y a manera introductoria, puesto que se considera que este tema es lo suficientemente amplio como para dedicarle un sólo texto. No obstante, en este capítulo se enumeran las características principales de las dinámicas coexistentes en los procesos y se describen las posibles interacciones de tales dinámicas. Se hace énfasis en ejemplos de aplicación de balances combinados de materia y energía en estado transitorio, puesto que este tipo de problemas constituyen la aplicación típica del análisis de procesos a la hora del diseño de proceso y sistema de control.

Para terminar esta parte de la Introducción, y como suele ocurrir cada que se finaliza un trabajo como este, se debe recalcar que buena parte de este material ha surgido de la lectura, estudio y discusión de trabajos previos sobre balances de materia y energía. Sin embargo, la mayoría de los ejemplos y problemas propuestos han aparecido como réplica de procesos vistos a nivel industrial durante la práctica del autor y luego desde la academia, en los trabajos de asesoría industrial. Los estudiantes de los cursos de Balances de Matería y Energía en los programas de Ingeniería Química e Ingeniería Biológica, y de Análisis de Procesos en el de Ingeniería de Control, tienen también un gran aporte en este trabajo, puesto que fue sólo por medio de sus experiencias de aprendizaje sobre esta temática que surgió la necesidad de un enfoque diferente e integrado de los balances. Sería muy largo mencionar a todos aquellos que dentro y fuera de los cursos mismos, abordaron con tal entusiasmo la solución de problemas de balances que no estaban en los textos, que me dieron ánimo para no abandonar la escritura de este libro. A todas y todos, mil gracias. Un reconocimiento especial merecen los Profesores Jaime Aguirre de la Universidad Nacional de Colombia y Heberto Tapias de la Universidad de Antioquia, por la detallada revisión y los acertados comentarios que realizaron a una versión preliminar de este texto.

Como parte final de esta Introducción, dos temas cruciales antes del arranque formal: una nomenclatura sugerida y un listado de factores de conversión de unidades.

NOMENCLATURA SUGERIDA. Con el fin de unificar la nomenclatura utilizada en este texto y facilitar la comprensión de las diferentes formulaciones presentadas aquí, la que sigue es la nomenclatura sugerida (y usada) para todos los balances y modelos formulados.

Sustancias de Proceso se nomenclan con Letras Mayúculas o Contracciones del nombre (Sigla o Acrónimo): $A, B, ...AS$ (ÁcidoSulfúrico), CC (Carbonato de Calcio). Esta nomenclatura siempre va como primer subíndice de la variable.

Cantidad total de sustancia contenida en un equipo o parte del mismo: N, dada en *gmol*, *kgmol*, *lbmol*, etc.

Masa total contenida en un equipo o parte del mismo: M, dada en *gr*, *kg*, *lb*, etc.

Corrientes de Proceso (líneas de tubería) se nomenclan con número naturales: $1, 2, 3...$ siempre como segundo subíndice luego de una coma.

Equipos de Proceso (piezas de la planta) se nomenclan con números romanos: $I, II, II, IV, V, ...$, como único Superíndice.

Flujos Másicos $[\frac{kg}{s}, \frac{ton}{hr}, \frac{lbm}{\text{mín}}]$ se representan con $\dot{m}_i$cuando es la corriente total en unidades másicas que va por la línea i, o se representa como $\dot{m}_{XX,\,i}$que indica el valor de flujo de sustancia XX en masa en la corriente i.

Flujos Volumétricos $[\frac{m^3}{hr}, \frac{L}{s}]$ se representan con $\dot{v}_i$cuando es la corriente total en unidades volumétricas que va por la línea i, o se representa como $\dot{v}_{XX,\,i}$que indica el valor de flujo de sustancia XX en volumen en la corriente i.

Flujos Molares $[\frac{grmol}{s}, \frac{kgmol}{hr}, \frac{lbmol}{\text{mín}}]$ se representa con $\dot{n}_i$cuando es la corriente total en unidades molares que va por la línea i, o se representa como $\dot{n}_{XX,\,i}$que indica el valor del flujo de sustancia XX en moles en la corriente i.

Velocidades de reacción $r = [\frac{grmol}{s}, \frac{kgmol}{hr}, \frac{lbmol}{\text{mín}}]$ son los flujos .ªparentes.ᵉⁿ unidades molares de los compuestos que participan de una reacción química o bioquímica.

Ejemplo de lo presentado hasta ahora:

$\overset{\bullet}{m}_{AS,\,3}$son los $[\frac{kg}{s}, \frac{ton}{hr}, \frac{lbm}{\text{mín}}]$ de sustancia AS (Ácido Sulfúrico) como flujo dado en unidades másicas que van por la corriente 3 en un equipo único.

$\overset{\bullet}{v}_2$son los $[\frac{m^3}{hr}, \frac{L}{s}]$ de materia total pero como flujo volumétrico que van por la corriente 2.

$\overset{\bullet}{n}_{AF,5}$son los $[\frac{kg-mol}{s}, \frac{ton-mol}{hr}, \frac{lb-mol}{\text{mín}}]$ como cantidad de sustancia AF (Ácido Fosfórico) como flujo molar dado en unidades molares que van por la corriente 5 en un equipo único.

r_{CC}^{III} es la velocidad a la que esta aparenciendo (producto signo +) o desapareciendo (reactivo signo -) el carbonato de calcio en el equipo o unidad de proceso III.

Concentraciones:

En cualquier corriente Líquida, Gaseosa, multifásica o mezcla de sólidos:

$w_{XX,\,i}$ es la concentración, en cualquier corriente i , de la sustancia XX como fracción Másica del compuesto XX.

$z_{XX,\,i}$ es la concentración, en cualquier corriente i , de la sustancia XX como fracción Molar del compuesto XX.

$C_{XX,\,i}$ es la concentración, en cualquier corriente i, de la sustancia XX como unidades combinadas con el volumen total $(\frac{masa}{Vol.}, \frac{Vol.}{Vol.})$.

En corrientes Líquidas o multifásicas con fase continua líquida:

$x_{XX,\,i}$ es la concentración, en corriente Líquida i, de la sustancia XX como fracción Molar del compuesto XX.

En corrientes Gaseosas o multifásicas con fase continua Gas-Vapor:

$y_{XX,\,i}$ es la concentración, en corriente Gaseosa i, de la sustancia XX como fracción Molar del compuesto XX.

Ejemplo de lo presentado hasta ahora:

$w_{AS,\,8}$ es la concentración de AS (Ácido Sulfúrico) como fracción másica en la corriente ocho (8) del proceso.

$z_{HAc,\,3}$ es la concentración de HAc (Ácido Acético) como fracción molar en la corriente tres (3) del proceso.

$C_{Et,\,7}$ es la concentración de Et (Etanol) en unidades combinadas $(\frac{masa}{Vol.}, \frac{Vol.}{Vol.})$ en la corriente siete (7) del proceso.

$x_{CC,\,5}$ es la concentración de CC (Carbonato de Calcio) como fracción Molar en la corriente Líquida cinco (5) del proceso.

$y_{Met,\,12}$ es la concentración de Met (Metano) como fracción Molar en la corriente Gaseosa doce (12) del proceso.

Propiedades específicas másicas con sombrero o gorro ($\widehat{\ }$) superior, por ejemplo Entalpías: $\widehat{H}_i$, $\widehat{H}_j$.

Propiedades específicas molares con línea ( ) superior, por ejemplo Entalpías: $\overline{H}_i$, $\overline{H}_j$.

FACTORES DE CONVERSIÓN. Como un lugar de búsqueda rápida, y considerando que uno de los problemas que se presentan en la formulación de balances y de modelos son las unidades utilizadas en las ecuaciones, a continuación se presenta un listado de las conversiones más frecuentes en procesos químicos. Tal recopilación fue realizada originalmente por mi profesor, el Ingeniero Jairo Cuenca Oviedo, desaparecido en plena madurez académica. Sea este un reconocimiento simple a su memoria.

Temperatura (T)
$T(K) = T(^oC) + 273{,}15$
$T(K) = T(R)/1{,}8$
$T(^oF) = 1{,}8T(^oC) + 32$
$T(R) = (^oF) + 459{,}67$
$\triangle T(K) = \triangle T(^oC)$
$\triangle T(R) = \triangle T(^oF)$

Tiempo (θ)
$1hora = 1h = 3600s$
$1minuto = 1min = 60s$

Cantidad de sustancia (N)
$1kmol = 1000mol$
$1lbmol = 453{,}5924mol$
$1mol - g = 1mol$
$1mol - lb = 1lbmol$

Masa (M)
$1g = 0{,}001kg$
$1lbm = 0{,}4535924kg$
$1kg = 2{,}204lb$
$1tonelada = 1ton = 1016{,}05kg$
$1tonelada\ métrica = 1t = 1000kg$
$1onza\ troy = 31{,}1035g$

Longitud (L)
$1pie = 1ft = 0{,}3048m$
$1pulg = 1in = 25{,}4mm$
$1milla = 1609{,}344m$
$1Angstrom = 1\mathring{A} = 10^{-10}m$
$1milla\ náutica = 1852m$
$1ft = 12in$

Superficie ($A = L^2$)
$1ft^2 = 1pie^2 = 0{,}092903m^2$
$1in^2 = 1pulg^2 = 645{,}16 \times 10^{-6}m^2$
$1ft^2 = 144in^2$

Volumen y Capacidad $(V = L^3)$
$1galón\ americano = 1gla = 3785{,}41cm^3$
$1barril\ de\ petróleo = 42gla = 158{,}9872l$
$1ft^3 = 0{,}0283168m^3 = 28{,}3168l = 7{,}4813gal$
$1ft^3 = 1728in^3$
$1litro = 1l = 1{,}0dm^3 = 1000cm^3 = 10^{-3}m^3$

Densidad $(M \bullet L^{-3})$
$1\frac{g}{cm^3} = 1000\frac{kg}{m^3} = 1\frac{kg}{l}$
$1\frac{lbm}{ft^3} = 16{,}018476\frac{kg}{m^3} = 0{,}016018\frac{g}{cm^3}$
$\rho_{Agua\ 20^oC} = 1000\frac{kg}{m^3} = 62{,}43\frac{lbm}{ft^3}$

Volumen específico $(L^3 \bullet M^{-1})$
$1\frac{m^3}{kg} = 1000\frac{cm^3}{g} = 1000\frac{l}{kg}$
$1\frac{ft^3}{lbm} = 62{,}4279\frac{cm^3}{g} = 0{,}06243\frac{m^3}{kg}$

Fuerza $(F = M \bullet L \bullet \theta^{-2})$
$1Newton = 1N = 1{,}0\frac{kg \cdot m}{s^2}$
$1MN = 1000kN = 10^6N = 10^{11}dina$
$1kgf = 9{,}80665N$
$1lbf = 4{,}44822N$

Presión $(P = F \bullet A^{-1} = F \bullet L^{-2} = M \bullet L^{-1} \bullet \theta^{-2})$
$P_{Atm\ Medellín} \cong 85kPa \cong 12{,}33psia \cong 0{,}839atm$
$1Pascal = 1Pa = 1\frac{N}{m^2} = 1{,}0\frac{kg}{m \cdot s^2}; \qquad 1psi = 6892{,}86Pa$
$1MPa = 1000kPa = 10^6Pa$
$1bar = 0{,}1MPa = 100kPa = 10^5Pa = 10^6\frac{dina}{cm^2}$
$1lbf/in^2 = 1psi = 6{,}894757kPa$
$1kgf/cm^2 = 1at\ (atmósfera\ técnica) = 98{,}0665kPa$
$1atmósfera\ normal = 1atm = 1{,}01325bar$
$1atm = 1{,}0332274at = 101{,}324995kPa = 14{,}696psi$
$1atm = 760mmHg = 29{,}92inHg$
$1Torricelli = 1torr = 1mmHg = 133{,}322Pa$
$1atm = 10{,}33mcdea$ ó $mca\ (metros\ columna\ de\ agua)$
$1mmH_2O = 1\frac{kgf}{m^2} = 9{,}80665Pa = 10^{-4}at$
$1\frac{lbf}{ft^2} = 47{,}880261Pa = 6{,}944 \times 10^{-3}psi$

Energía ($E = F \cdot L = M \cdot L^2 \cdot \theta^{-2}$) = Trabajo W[=] Fuerza×Distancia
$1Joule = 1J = 1N \cdot m = 1{,}0\frac{kg \cdot m^2}{s^2}$
$1MJ = 1000kJ = 10^6 J$
$1lbf \cdot ft = 1{,}355817J$
$1HP_{\substack{VAPOR \\ H_2O\ a\ 100^oC}} = 34{,}5\frac{lbVapor}{h}$
$1HP_{\substack{VAPOR \\ H_2O\ a\ 80^oC}} = 31{,}5\frac{lbVapor}{h}$
$1kgf \cdot m = 9{,}80665J$
$1btu = 1055{,}056J$
$1caloría\ práctica = 1cal = 4{,}1869J$
$1btu = 251{,}996cal$
$1caloría\ termoquímica = 1calterm = 4{,}183995J$
$1caloría\ medida\ a\ 15^oC = 1cal15 = 4{,}1855J$
$1kilowatio \cdot hora = 1kW \cdot h = 3600kJ$
$1ergio = 1erg = 10^{-7}J$
$1kcal = 4185{,}5J$

Potencia ($E \cdot \theta^{-1} = F \cdot L \cdot \theta^{-1} = M \cdot L^2 \cdot \theta^{-3}$)
$1Watt = 1vatio = 1W = 1\frac{J}{s} = 1\frac{N \cdot m}{s} = 1{,}0\ \frac{kg \cdot m^2}{s^3}$
$1MW = 1000kW = 10^6 W$
$1caballo\ fuerza = 1hp = 550\frac{Ibf \cdot ft}{s}$
$1caballo\ de\ vapor = 1cv = 75\frac{kgf \cdot m}{s}$
$1hp = 0{,}7457kW$
$1cv = 0{,}7355kW$

En refrigeración es común el uso de una unidad especial para la cantidad de calor retirada por unidad de tiempo:

$1tonelada\ de\ refrigeración = 1ton\ ref = 200\frac{btu}{min}$
$1ton\ ref = 3,5168kW$

Otras unidades:

viscosidad dinámica μ
$1Poise = 1P = 0{,}1Pa \cdot s = 0{,}1\frac{N \cdot s}{m^2} = 0{,}1\frac{kg}{m \cdot s}$
$1P = 1{,}0\frac{g}{cm \cdot s}$
$1cpoise = 0{,}000672\frac{lbm}{ft \cdot s} = 1mPa \cdot s = 0{,}001\frac{kg}{m \cdot s}$
$\mu_{Agua\ 20^oC} = 1cP$

viscosidad cinemática $\nu = \frac{\mu}{\rho}$
$1stoke = 1St = 0{,}0001\frac{m^2}{s} = 1{,}0\frac{cm^2}{s}$

$$\begin{aligned} 1SSU(Segundos\ Saybolt\ Universal) &= 4{,}6347centistoke(cSt) \text{ a } 100^oF(38^oC) \\ &= 4{,}6673\ cSt \text{ a } 210^oF\ (99^oC) \end{aligned}$$

$\nu_{Agua\ 20^oC} = 1cSt = 4{,}63SSU$

1 Decibel =1 dB =10^{-12} W/m^2 = 10^{-12} kg/s^3
$g_c = 32{,}2\frac{lb-ft}{lbf-s^2} = 1\frac{kg-m}{N-s^2} = 9{,}8\frac{kg-m}{kgf-s^2}$
$R = \frac{PV}{nT}$ [=] $0{,}08205\frac{L-atm}{gmol-K} = 0{,}7302\frac{ft^3-atm}{Lbmol-^oR} = 1{,}9872\frac{Cal}{gmol-K} = 1{,}9872\frac{btu}{Lbmol-^oR}$

Capítulo 2

Representación y Análisis de Procesos

Los procesos pueden ser: intangibles, como los sociales o los que se realizan sobre la información, o tangibles, como los procesos de transformación de la materia y las múltiples formas de energía. Estos últimos pueden a su vez ser naturales o artificiales (hechos por el hombre). La idea fundamental de la Ingeniería de Procesos (IdeP) es controlar los niveles de producción o avance de un proceso natural o generar procesos totalmente nuevos frente a los que existen en la naturaleza. Todo esto a través de Equipos, Procesos o Plantas de producción (EPP), lo que en esta descripción simplemente se denominará Proceso o Sistema. Resuelta más que evidente que en ingeniería es imprescindible contar con una descripción del proceso para poder realizar sobre dicha descripción las tareas de Síntesis y Análisis que permitan su diseño y operación adecuda. Tal descripción no es única y ha sufrido cambios sustanciales de forma a través de la historia de la ingeniería moderna, debido a las herramientas de manejo de información existentes en cada momento. En realidad el Proceso se abstrae a la manera de uno o más Sistemas para poder realizar su Análisis y Síntesis. En ese contexto, lo primero que se debe apuntar en esta sección es que muchas veces los términos sistema y proceso se usan indiscriminadamente como referentes al mismo objeto. Aunque tal igualdad entre los términos no existe, la fuerza de la costumbre y el contexto mismo donde se usa el término, han hecho que no aparezca una confusión significativa cuando los dos términos se conmutan. A pesar de esto, hagamos aquí una breve mención de la diferencia entre los dos vocablos.

SISTEMA: Conjunto de reglas, principios, métodos, técnicas o cosas, ordenadas con arreglo a una ley y para una finalidad determinada.

PROCESO: Grupo de operaciones o tratamientos de materia, energía o información con el fin de obtener un producto de características específicas.

Se evidencia de inmediato de estas dos definiciones el grado más abstracto del concepto *Sistema* que del concepto *Proceso*, a pesar de que comparten la misma definición básica: conjunto de elementos unidos por una ley para lograr un fin determinado. Ese grado de abstracción que entraña el concepto de *Sistema*, permite que en un proceso se puedan definir múltiples sistemas tomando partes, equipos, elementos o incluso secciones de elementos dentro del proceso, de acuerdo a una ley arbitraria. Se verifica por lo tanto la similitud entre los conceptos *Sistema* y *Proceso*. Pero también queda claro que el concepto *Sistema* posee más nivel de abstracción que el concepto *Proceso*. Por eso, debería utilizarse la designación de sistema siempre que se analiza cualquier proceso, de modo que las divisiones que se tomen en las partes del proceso para su análisis no riñan con la división ingenieril de los elementos (equipos) del proceso.

En un sentido amplio, los problemas de ingeniería pueden examinarse desde dos puntos de vista diferentes. El primero atiende a una visión fenomenológica. Por ejemplo, si el problema es el diseño de un reactor químico, lo deseable es realizar los siguientes estudios [Husain, 1986]:

1. Mecanismos de reacción y comportamiento cinético de la reacción.
2. Propiedades de los productos y subproductos de la reacción.
3. El calor y la masa transferidos bajo las condiciones prevalecientes en el proceso.
4. Los posibles materiales de construcción del reactor.
5. Cualquier otro aspecto que pueda aislarse para su estudio.

Cada uno de estos estudios trata como influencias externas a los fenómenos que los otros estudios analizan. Esto le permite a cada estudio focalizar toda la atención en el fenómeno que se estudia. De hecho la situación ideal en este caso es que cada fenómeno esté totalmente aislado de factores de perturbación externa. El segundo punto de vista para el análisis de un problema de ingeniería propone el tratamiento del proceso como un sistema. Retomando el ejemplo del diseño del reactor químico, en este caso el interés está en el estudio de las interacciones de las condiciones de reacción con la conversión, la separación de productos y subproductos, la controlabilidad del proceso, el diseño mecánico del equipo, etc. La situación ideal en este estudio es que los comportamientos de todos los componentes del sistema sean completamente conocidos, de modo que la atención pueda concentrarse en el comportamiento del proceso (sistema) como un todo. Como se evidencia, estos dos puntos de vista en el análisis de cualquier problema de ingeniería son complementarios.

Puesto que el análisis que se abordará en este trabajo se refiere a procesos en los cuales participan diversas sustancias con el fin de cambiar sus propiedades para adecuarlas a varios usos, vale la pena revisar la generalidad de las interacciones entre sustancias, que toman lugar en los procesos. Una manera de clasificar los procesos puede ser la interacción entre diversas fases. De manera genérica, la siguiente es una lista no exhaustiva de interacciones entre diversas fases dando ejemplos de algunos procesos que corresponden a cada una de las interacciones mencionadas.

1. Gas-Gas: Mezclado para transferencia de calor o alteración de concentración por homogenización.

2. Gas-Líquido: Transferencia de calor: calentamiento por contacto. Transferencia de masa: Absorción-desorción, lavado de gases.

3. Gas-Sólido: Transferencia de calor: Enfriamiento-calentamiento. Transferencia de masa: secado, humidificación.

4. Líquido-Líquido: Mezclado para transferencia de calor o alteración de concentración por homogenización.

5. Líquido-Sólido: Transferencia de calor: Enfriamiento-calentamiento. Transferencia de masa: lixiviación, disolución.

6. Sólido-Sólido: Cambios de concentración por homogenización en mezclas de sólidos pulverizados.

2.1. Mecanismos de representación de Sistemas Dinámicos

Los procesos pueden ser: intangibles, como los sociales o los que se realizan sobre la información, o tangibles, como los procesos de transformación de sustancias y materiales. Estos últimos pueden a su vez ser naturales o artificiales (hechos por el hombre). La idea fundamental es controlar los niveles de producción o avance de un proceso natural o generar procesos totalmente nuevos frente a los que existen en la naturaleza. Como ya se mencionó en la introducción, el trabajo de análisis no se realiza sobre el proceso físico mismo. Por el contrario, el ingeniero analiza el proceso mediante una representación tratable, que puede ser verbal (texto o discurso), gráfica (simbólica) o matemática (ecuaciones). Esto le permite la libertad de acción sobre el proceso sin tener que intervenirlo permanentemente a la manera del tanteo y error, con materia prima y producto reales. Utilizando una representación del proceso es posible su caracterización, tanto desde un punto de vista estático (estados estacionarios) como desde un punto de vista dinámico (estados transientes o trayectorias entre estados estacionarios). Tal representación casi siempre sigue una progresión dada entre diversas formas: Primero la verbal (una charla informal o la lectura de una descripción escrita del proceso), luego una representación gráfica (primero Diagrama de Flujo en Bloques, luego Diagrama de Flujo del Proceso), después una representación matemática (estática: ecuaciones de balance en estado estacionario o dinámica: modelo o ecuaciones de balance en el transiente), que se complementa con la representación gráfica más acabada: un Diagrama de Flujo de Información (para el modelo matemático) y un Diagrama de Instrumentación y Tubería[1] (para el "dibujo "de la planta). Todos estos medios de representaciones pueden ilustrarse a través un ejemplo sencillo:

Nombre del Proceso (o equipo): *"Tanque de preparación de salmuera"*

Descripción Verbal: En una planta se debe proveer entre 10 y $15\frac{l}{min}$ de una solución al 7 % peso de $NaCl$ en agua, a temperatura ambiente. Se ha diseñado un tanque agitado de $200 litros$ en acero inoxidable 314. Se utiliza un agitador tipo turbina impulsado por un motor eléctrico de $1{,}5HP$. Al tanque se alimenta de manera regulada agua por una línea de 1" y una salmuera concentrada por una línea de $\frac{3}{4}$", mientras que la descarga hacia el proceso se realiza a través de una línea de $1\frac{1}{4}$" con bomba, que toma el líquido a 4" del fondo.

Diagrama de Flujo en Bloques o simplemente Diagrama de Bloques (DB). Un DB es una combinación de cajas (bloques) y flechas, ambos elementos rotulados para indicar el equipo o etapa (los bloques) y los flujos de materia o energía desde y hacia los alrededores y entre los mismos equipos o etapas. En este diagrama todavía no aparece el concepto de flujos de información. Para el tanque de preparación, el DB se ve en la Figura 2.1.

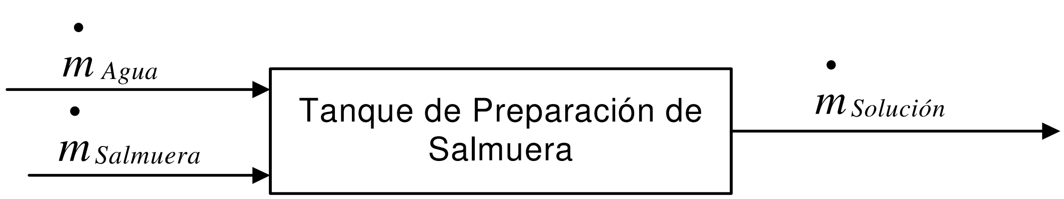


Figura 2.1: Diagrama de flujo en Bloques o simplemente Diagrama de Bloques.

Diagrama de Flujo de Proceso o simplemente Diagrama de Proceso (DP). Un DP es una repre-

[1] En Inglés se denomina *Pipe and Instrument Diagram* y su sigla es P&ID.

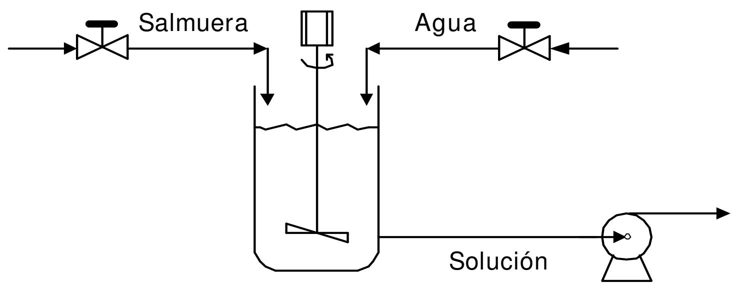


Figura 2.2: Diagrama de Flujo de Proceso

sentación más acabada que el DB puesto que presenta la organización relativa de los equipos en el proceso. Adicionalente, aparecen simbolismos pictóricos que recuerdan el equipo con sus particularidades constructivas. En este sentido, el DP posee más nivel de detalle pictórico que el DB, lo que hace al DP una mejor ilustración de la situación real. La Figura 2.2 es un DP para el ejemplo.

Representación matemática. Es una o más ecuaciones que representa los comportamientos del proceso, bien sea estáticos (ecuaciones de balance en estado estacionario) o estático-dinámicos (modelo matemático o ecuaciones de balance en estado transiente). Para el ejemplo se presenta aquí sólo el modelo matemático para el comportamiento de la masa total en el tanque (M), dejando al lector la elaboración del modelo para la variable concentración de sal (C_{Sal}).

1. *Comportamiento Estático:* Balance de Masa Total en estado estacionario:

$$0 = \dot{v}_{Agua}(\frac{m^3}{s}) * \rho_{Agua}(\frac{kg}{m^3}) + \dot{v}_{Salmuera}(\frac{m^3}{s}) * \rho_{Salmuera}(\frac{kg}{m^3}) - \dot{v}_{Solución}(\frac{m^3}{s}) * \rho_{Solución}(\frac{kg}{m^3})$$

Si se asume que las densidades son aproximadamente iguales: $\rho_{Agua} = \rho_{Salmuera} = \rho_{Solución} = \rho$, entonces la expresión del balance de masa total en estado estacionario será:

$$0 = \rho * \left(\dot{v}_{Agua} + \dot{v}_{Salmuera} - \dot{v}_{Solución}\right)$$

que al considerar que la densidad ρ nunca es cero, constituye la representación estática de las corrientes en el tanque. Esta representación entrega todos los posibles valores de los flujos que conducen a un estado estacionario:

$$0 = \dot{v}_{Agua} + \dot{v}_{Salmuera} - \dot{v}_{Solución}$$

2. *Comportamiento Estático-Dinámico:* Modelo matemático a través del Balance de Masa Total en estado transiente:

$$\frac{dM}{dt} = \dot{v}_{Agua} * \rho_{Agua} + \dot{v}_{Salmuera} * \rho_{Salmuera} - \dot{v}_{Solución} * \rho_{Solución}$$

que con la misma suposición de densidad constante, queda:

$$\frac{dM}{dt} = \rho\left(\dot{v}_{Agua} + \dot{v}_{Salmuera} - \dot{v}_{Solución}\right)$$

y recordando que la masa total M puede expresarse en términos del volumen de sustancia contenido en el tanque como: $M = \rho * V$, y que a su vez el volumen, para un tanque cilíndrico es función

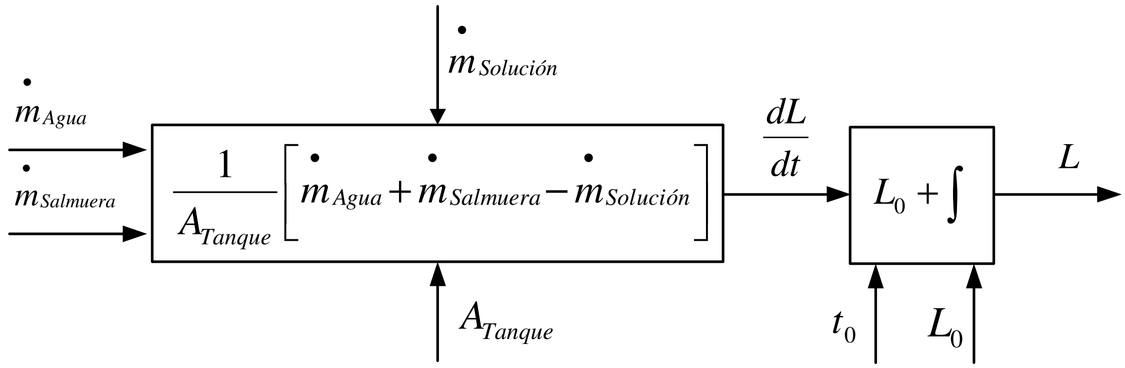


Figura 2.3: Diagrama de Flujo de Información (DFI) para la ED de Nivel.

del Area del Tanque (A_{Tanque}) y de la altura del líquido o Nivel (L), $M = \rho * A_{Tanque} * L$, se llega a: $\frac{d(\rho * A_{Tanque} * L)}{dt} = \rho\left(\dot{v}_{Agua} + \dot{v}_{Salmuera} - \dot{v}_{Solución}\right)$. Para resolver la derivada se recuerda que ρ y A_{Tanque} son constantes, por lo tanto:

$\rho * A_{Tanque} * \frac{dL}{dt} = \rho\left(\dot{v}_{Agua} + \dot{v}_{Salmuera} - \dot{v}_{Solución}\right)$, que cancelando términos y organizando la Ecuación Diferencial, entrega el modelo de comportamiento dinámico de la Masa Total en el tanque, asociada directamente con los cambios en el Nivel (L):

$\frac{dL}{dt} = \frac{1}{A_{Tanque}} * \left(\dot{v}_{Agua} + \dot{v}_{Salmuera} - \dot{v}_{Solución}\right)$

Nótese que esta ecuación contiene la inicial de estado estacionario, puesto que al no tener cambios de masa total, $\frac{dL}{dt} = 0$ y por lo tanto se llega a la primera expresión.

Diagramas de Flujo de Información (DFI). Estos diagramas dejan ver claramente el flujo de información en una representación matemática específica del proceso. En ocasiones se confunden con los DB puesto que también utilizan el simbolismo Flechas-Bloques, pero debe destacarse que en el DFI los bloques contienen representaciones matemáticas (ecuaciones) y las flechas transportan valores de variables o parámetros (información). Uno de los usos más frecuentes de los DFI es la representación de sistemas de control de procesos, puesto que todo sistema de control opera con la información del proceso que le dan los sensores. El DFI para la ED que representa el comportamiento de la variable Nivle (L) en el tanque de preparación de salumuera se ve en la Figura 2.3.

Es posible también construir DFI más generales, en los cuales la representación matemática no está todavía indicada. Tales DFI se parecen bastante a los DB pero no son idénticos debido a que en el DFI las flechas son información. El siguiente es un DFI más genérico para representar el comportamiento de la variable L en el tanque de preparación. Nótese que el pareamiento hecho entre variable controlada (L) y variable manipulada $F_{Salmuera} = \dot{v}_{Salmuera}$, no es el más adecuado, puesto que la influencia mayor sobre L la tiene el flujo de agua y no el de salmuera. Esta opción del DFI se ve en la Figura 2.4. En los diagramas de control es frecuente el uso de la letra F para representar la variable Flujo, sin especificar las unidades de la corriente. Algunas veces en este texto se usará tal nomenclatura para discutir aspectos relacionados con el control del proceso.

Finalmente, y bajo una determinada suposición para el acoplamiento de los comportamientos

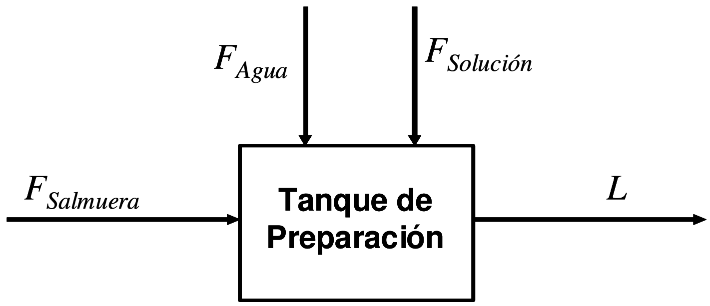


Figura 2.4: Una opción de Diagrama de Flujo de Información del ejemplo

dinámicos (en este caso se asume linealidad) y una aproximación dada para su representación (en este caso Funciones de Transferencia[2]), se puede representar el comportamiento mediante un DFI también genérico, mostrado en la Figura 2.5.

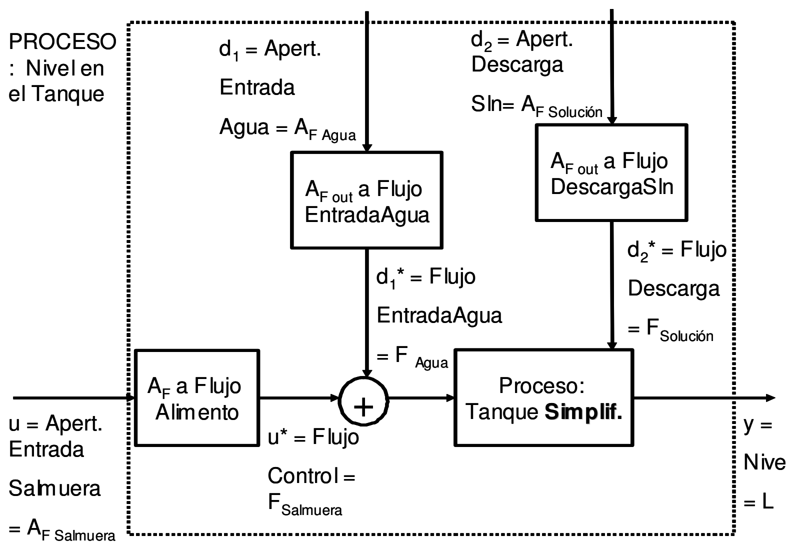


Figura 2.5: Otra opción del Diagrama de Flujo de Información para el ejemplo

Diagrama de Instrumentación y Tubería (P&ID de sus siglas en Inglés). Constituyen una extensión del DP, puesto que además de la representación pictórica de los equipos de proceso y sus conexiones reales, se presenta todo el manejo de información asociado con la instrumentación y el control del proceso. La Figura 2.6 muestra un P&ID para el ejemplo.

Generalmente el análisis busca una definición precisa del proceso, para lo cual los balances de materia y energía son una herramienta fundamental. La caracterización del proceso permite optimizar su operación mediante el diseño o rediseño de equipos, operaciones y estructuras de control. Es por lo tanto de vital importancia una buena caracterización del proceso. En este sentido, resulta indispensable un conocimiento preciso tanto del comportamiento dinámico como de los estados estacionarios posibles del proceso. Lo que resulta recomendable es primero adquirir suficiente destreza en la determinación total de cualquier estado estacionario para poder posteriormente abordar los análisis

[2] Se sugiere al lector revisar los conceptos básicos de la teoría de control de procesos en textos del área.

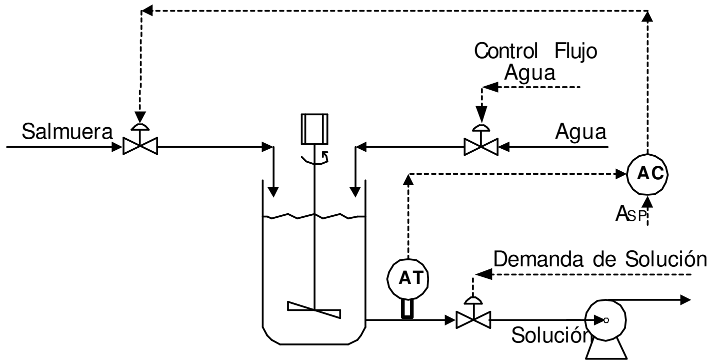


Figura 2.6: Diagrama de Instrumentación y Tubería (en Inglés Pipe and Instruments Diagrama P&ID) del proceso ejemplo.

de transiciones entre tales estados. Para definir un estado estacionario de un sistema (característica diferente del estado de un proceso o etapa individual, debido a que el concepto "Sistema"implica una abstracción) deben especificarse todos los valores de caudales y concentraciones de cada sustancia, así como las fases y la temperatura de cada corriente. Adicionalmente, se deben especificar las condiciones de flujos energéticos (calor y trabajo), así como las condiciones de energía cinética y potencial de las entradas y salidas, cuando los cambios en esta clase de energía sean sigificativos.

Aunque la representación de un sistema dinámico puede hacerse utilizando diversos mecanismos (clases de modelo), en este trabajo se abordará sólo la representación matemática fenomenológica. Dicha representación está formada por un conjunto de ecuaciones diferenciales (ordinarias EDO o parciales EDP) o ecuaciones en diferencias, que representan los efectos dinámicos del proceso (dinámicas asociadas con la transferencia de masa y energía principalmente) y de ecuaciones algebraicas que representan las relaciones estáticas entre diversas variables del proceso. La representación (o modelo) fenomenológica ofrece, entre otras, una ventaja de vital importancia a la hora del análisis del proceso: la disponibilidad de herramientas matemáticas para las tareas de valoración de aspectos como estabilidad, robustez, convergencia, sensibilidad, controlabilidad y observabilidad, entre otras [Luyben, 1990; Smith and Corripio, 1997]. Esto hace que se prefiera tal enfoque frente a otros de más facilidad a la hora de construir el modelo, como los métodos basados en técnicas de inteligencia artificial (Redes Neuronales Artificiales, Sistemas de Inferencia Borrosa, etc.), pero para los que no existen herramientas de análisis suficientes. Adicionalmente, el cubrimiento de las representaciones matemáticas fenomenológicas es mucho más amplio que el de otros tipos de representaciones, lo que garantiza resultados del análisis más cercanos a la operación global del proceso bajo estudio. Al lector interesado en otras representaciones se le recomiendan textos de modelamiento. [Ljung, 1987; Bequette, 1998; Hangos and Cameron, 2001]

En la Figura 2.7 se muestra una representación típica de un sistema con medición, indicando las señales que permiten abordar su modelado y control. El sistema primario es el proceso, mientras que el sistema de medición es el conjunto de instrumentos utilizados en el monitoreo de las variables. La nomenclatura usada denomina **u** al vector de entradas de control al proceso o variables manipuladas; **d** al vector de perturbación o entradas no controladas al sistema; **w** al vector de ruido en los sensores

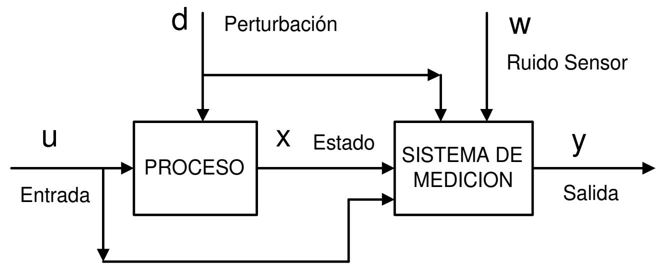


Figura 2.7: Diagrama general de un sistema con medición

o entradas no controladas debidas a la incertidumbre en las mediciones; $\mathbf{x}$ al vector que refleja los estados del sistema y $\mathbf{y}$ al vector de salidas. De este modo, cualquier sistema puede representarse mediante dos formulaciones vectoriales: Una ecuación de Estado, que resulta ser una ecuación diferencial:

$$\frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} = \mathbf{f}\left[\mathbf{x}\left(t\right), \mathbf{u}\left(t\right), \mathbf{d}\left(t\right)\right] \tag{2.1}$$

función de los estados, las entradas y las perturbaciones. Y una ecuación de Salida, que normalmente es una ecuación algebraica:

$$\mathbf{y}\left(t\right) = \mathbf{g}\left[\mathbf{x}\left(t\right), \mathbf{u}\left(t\right), \mathbf{d}\left(t\right), \mathbf{w}\left(t\right)\right] \tag{2.2}$$

función del estado, las entradas, las perturbaciones y el ruido en el sensor. Es precisamente este sistema con medición desde el cual el ingeniero debe tomar la información para diseñar la estructura y el algoritmo del sistema de control. Eso genera muchas posibles configuraciones para el sistema de control, lo que hace necesaria una taxonomía de toda esa gama de posibilidades. En [Alvarez y col., 2002] se propone una taxonomía para los sistemas de control. Más adelante se mostrará cómo los balances de materia y energía son la base para la construcción de modelos que toman la estructura de sistemas dada en las ecuaciones 2.1 y 2.2. Finalmente, debe recordarse que pueden existir diferencias entre los estados de este tipo de sistema (variable $\mathbf{x}$) y las variables de estado en termodinámica.

2.2. Los Procesos Como Operaciones de Transporte, Transferencia y Transformación de Materia y Energía

Tal vez lo más complejo cuando se enfrenta el análisis de cualquier proceso es la comprensión de la operación del mismo a partir de una descripción verbal, acompañada incluso de la observación directa del proceso. Es corriente que en las empresas el personal de proceso: ingenieros, supervisores y operarios, tengan un conocimiento "utilitarista" del proceso que tienen a cargo. Tal conocimiento ha sido depurado al punto de no contener demasiada información complementaria, por lo que resulta una descripción escueta y de trazos gruesos del comportamiento real del proceso. Es en este punto donde el ingeniero interesado en el análisis se encuentra con la falta de información

globalizante sobre la operación del proceso. Esto debido a que lo normal en planta es que sólo se cuente con una descripción parcial del proceso (reportes de operación, complementos al manual de diseño, etc). Frecuentemente, la operación cotidiana del proceso se apoya en la experiencia de los ingenieros de proceso, experiencia que no se documenta suficientemente. Es ahí dónde el ingeniero interesado en el análisis debe complementar esta información para lograr una descripción total y con el suficiente detalle del proceso. Sin tal tarea, la información parcial le resultará insuficiente. Esto puede resumirse en una frase: *Los enunciados de problemas reales a nivel industrial son muy escuetos y dejan entre líneas información valiosa para el éxito del análisis, por considerarla obvia desde el punto de vista operativo.* En tal sentido, resulta de mucha utilidad una aproximación general a los diversos tipos de operaciones industriales que pueden requerir análisis cuando se está caracterizando un proceso. En la literatura al respecto se hace la diferencia entre Operación Unitaria y Proceso Unitario. Un procesamiento se considera una operación unitaria al satisfacerse condiciones como: identificación de los fundamentos, es decir, conocimiento del equilibrio y de los mecanismos que rigen la cinética de la transferencia de materia y energía; posibilidad de establecer modelos coherentes, asequibles y útiles para describir la operación; capacidad para resolver problemas de escalado y para diseñar operaciones y equipos desde criterios rigurosos. Se deja al lector la tarea de diferenciar más detalladamente estos dos términos, por no ser ese tema del presente trabajo.

Es frecuente que los libros de ingeniería de los procesos químicos den alguna clasificación particular de equipos de proceso y de procesos mismos, con el objetivo de orientar al lector frente al amplio panorama de la industria de procesos. Por ejemplo, en [Walas, 1988] se da el siguiente agrupamiento: Compresores y bombas de vacío, trasportadores de partículas sólidas, torres de enfriamiento, cristalizadores, desintegradores de sólidos, destilación y absorción de gases, equipos impulsores (motores) y recuperadores de potencia, secado de sólidos, evaporadores, extracción líquido-líquido, filtración, fluidizadores de partículas, intercambiadores de calor, mezcladores y agitadores, reactores, refrigeración, tanques, separación de partículas por tamaño; y finalmente los servicios: vapor, aire comprimido, agua de enfriamiento, electricidad, agua de proceso, gases especiales, vacío. Como se ve, es un panorama bastante amplio el que ofrece una planta de proceso. A manera de resumen, se presenta enseguida una aproximación a diversos procesos y equipos industriales de interés. Sin el ánimo de ser exhaustivos en la enumeración, si se pretende aquí ilustrar los procesos y equipos más representativos en la industria, con una descripción general de los aspectos que los caracterizan, sin abordar cuestiones de diseño y operación detallada.

2.2.1. Quemadores

Generalidades

Cuando se habla de quemadores se está haciendo referencia a una familia grande de equipos utilizados para extraer el poder calorífico de sustancias denominadas combustibles. Según sea el estado físico de estas sustancias, los combustibles se clasifican en sólidos, líquidos o gaseosos. En el mismo orden va aumentando la facilidad de combustión completa del combustible, desde difícil en los sólidos hasta fácil en los gases combustibles. La propiedad fundamental de un combustible es su poder calorífico o cantidad de calor que puede obtenerse por la combustión de una unidad de combustible ($1kg$, $1m^3$, $1gmol$, etc.). Precisamente, esta propiedad permite expresar las cantidades de energía en unidades equivalentes de combustible y así calcular la cantidad de combustible necesario para obtener la energía requerida. El otro aspecto a considerar cuando se habla de quemadores y combustores es la reacción de combustión, la cual es una reacción de oxidación de las sustancias

combustibles con un comburente u oxidante, que va acompañado por emisión de calor y algunas veces de luz en todo su espectro. El oxígeno es el comburente que generalmente se utiliza en las reacciones de combustión. Dependiendo del tipo de combustible (líquido, sólido o gaseoso) y el tipo de tratamiento que se le debe dar a éste antes de la combustión, se diseñan los quemadores, de tal manera que se pueda aprovechar de forma conveniente el calor generado en una reacción de combustión. En los quemadores de mezcla previa, el combustible casi siempre gas, y el oxidante casi siempre aire, se mezclan antes del encendido. En el caso de los quemadores de sólidos, el combustible debe estar constituido por partículas pequeñas de tal manera que se permita todo el consumo de combustible, en caso contrario, los sólidos combustibles grandes deben permanecer una mayor cantidad de tiempo en el quemador para permitir todo el consumo del sólido con cantidades necesarias de oxígeno. Además, es necesario controlar factores como la temperatura, la presión, y las cantidades de flujo de combustible y comburente para obtener la reacción deseada, procurando que se consuma el máximo de combustible posible y permitir que la mezcla combustible esté en las condiciones adecuadas para producir la temperatura de gases de combustión requerida. Adicionalmente, las condiciones que mejoran la combustión son: Mezcla íntima del combustible y el oxidante, admisión de cantidades suficientes de oxidante para quemar por completo el combustible, temperatura suficiente para encender la mezcla de combustible-oxidante y complementar su combustión, y suficiente tiempo de residencia de la mezcla para que la combustión sea completa. La reacción de combustión de un combustible tipo hidrocarburo de fórmula genérica C_nH_m se escribe:

$$C_nH_m + (n + \frac{m}{4})O_2 \rightarrow nCO_2 + \frac{m}{2}H_2O$$

Por lo general el oxígeno utilizado proviene del aire (considerado seco, por lo tanto con 21 % molar de O_2 y 79 % molar de N_2). En el quemador deben mezclarse el combustible y el agente oxidante en una proporción que se encuentre dentro de los límites de inflamabilidad para el encendido, así como también para lograr una combustión constante. Con esto se evita la retrocombustión (llama viajando hacia el sistema de alimentación de combustible) y el desplazamiento de la llama a una región de baja temperatura, donde se apagaría. La flamabilidad de un combustible es función de ciertas variables que deben controlarse entre límites establecidos para encender la mezcla. Estas variables son: presión, temperatura, geometría del quemador y velocidad de flujo. El control adecuado de estas variables permite encender el combustible de tal manera que el calor producido a partir de la reacción química sea máximo. Para encender la mezcla, se pueden utilizar muchos métodos tales como: chispas eléctricas, superficies calientes, otras llamas u ondas de choque. Todas ellas elevan la mezcla a su temperatura de encendido. Existe un tiempo que se conoce como retraso de ignición que es el intervalo de tiempo entre la introducción del encendedor y la primera indicación de la ignición. Los aumentos de presión y temperatura reducen el retraso de ignición. Después de que se logra el encendido en un quemador es preciso mantener la estabilidad de la llama, si no es así, la combustión podrá extinguirse o dar como resultado varias pulsaciones del quemador que dañarán los equipos. Para mantener la estabilidad de la llama en un punto, la velocidad del combustible y su agente oxidante tiene que ser menor que la velocidad de propagación de la llama, para evitar el efecto de soplete en la llama.

Una Clasificación

A continuación se describen varios tipos de quemadores, sin llegar a una clasificación exhaustiva.

1. Quemadores de combustibles sólidos.

1.1. Lecho de combustibles Fijo, normalmente usados para sólidos gruesos, en los cuales el sólido se alimenta a una parrilla fija o lecho, tambíen conocido como hogar, que lo soporta durante el proceso de combustión. Dicha parrilla puede tener un sistema de remoción mecánica de cenizas o deja tal remoción al movimiento natural de los gases de combustión producidos en el mismo lecho. Existen subclasificaciones de acuerdo con el tipo de encendido del combustible y la clase de alimentación de los sólidos al hogar.

1.2. Lecho de combustible Fluidizado o en suspensión. En este caso, el combustible sólido pulverizado se fluidiza en un cilindro, donde mediante algún mecanismo de ignición se da inicio a su combustión. Por la operación misma del lecho fluidizado, las cenizas producidas son arrastradas por la corriente de gases calientes que sale del quemador.

2. Quemadores de combustibles líquidos

Para la combustión de los combustibles líquidos, éstos se deben preparar previamente, bien sea vaporizándolos o atomizándolos en el aire de combustión. De acuerdo con el mecanismo utilizado para realizar tal preparación, los quemadores de líquidos pueden clasificarse como:

2.1. Quemador de boquillas aspersoras.

2.2. Quemador pulverizador de discos rotatorios.

3. Quemadores de combustibles gaseosos

Puesto que los combustibles gaseosos se dispersan con facilidad en el aire, no se necesita ninguna preparación. El tiempo de combustión es breve una vez se alcanza la temperatura de ignición y se proporciona una turbulencia apropiada. Por lo tanto aquí no se hará una clasificación más detallada de los quemadores de gases. Baste con decir que generalmente utilizan boquillas distribuidoras, tanto del combustible puro como de la mezcla aire combustible previamente homogenizada.

Ejemplo 2.1: Quemador de Carbón en Lecho Fijo

En la Figura 2.8 se presenta de manera esquemática un quemador de carbón en lecho fijo, típicamente utilizado en el hogar de calderas pirotubulares. Como puede verse, las partes principales son la parrilla fija, el alimentador de carbón (en este caso por tolva y tornillo dosificador), el ventilador de admisión de aire, el sistema de encendido y el extractor de cenizas-escoria. El funcionamiento de este quemador es como sigue. Sobre la parrilla se descarga permanentemente carbón molido (entre 1 y 25mm de diámetro) desde la tolva por medio de un tornillo dosificador de velocidad regulable. El carbón se distribuye sobre la parrilla fija mediante guías de distribución, de modo que se forme un manto uniforme. Al mismo tiempo, un ventilador alimenta aire a un juego de tuberías de distribución, de modo que todo el manto de carbón reciba aire. Debido a la temperatura reinante en la parrilla cuando cae el carbón y al contar con suficiente oxígeno, entra en combustión. Las cenizas cruzan la parrilla y salen por el fondo. Por su parte, los productos de la combustión, gases calientes (Humos) salen por la parte superior bien sea por el tiro natural (efecto de succión) debido a la diferencia de temperaturas entre la chimenea y el quemador, o por el tiro forzado (efecto de descarga a presión) que genera el ventilador que admite el aire al quemador, siempre que su presión de descarga sea suficiente para generar tal forzamiento en el flujo de los humos.

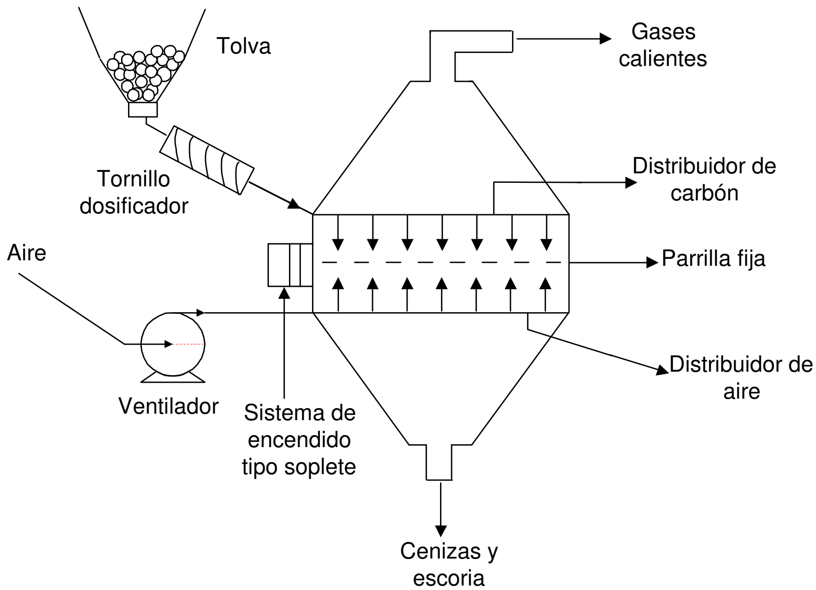


Figura 2.8: Quemador de Carbón en Lecho Fijo

2.2.2. Fluidizadores de Sólidos

Generalidades

En un lecho fluidizado se ponen en contacto materiales sólidos con un medio gaseoso o líquido, con el fin de poder tratar dichos sólidos como un fluido, y así, simplificar su manipulación. Si se coloca una masa de partículas granuladas en un cilindro, cuya tapa inferior tiene orificios por los cuales se hace pasar en sentido ascendente un fluido (por ejemplo un gas) a una cierto caudal, de modo que atraviese la columna de partículas, la fricción produce una caída de presión que aumenta con la velocidad del gas. Esto hace que el lecho se expanda y adopte una disposición más abierta para que el fluido pueda pasar. Si la velocidad del fluido se aumenta, los poros y los canales se agrandan y las partículas se separan con mayor amplitud, adquiriendo el lecho una condición menos compacta, pero que aún mantiene las partículas del sólido en contacto. Este es el punto en el cual se empieza propiamente la fluidización, constituyendo un lecho en la mínima velocidad de fluidización. Al aumentar más la velocidad del gas, las partículas se mueven libremente formándose torbellinos y desplazándose al azar, (en este momento las partículas parecen un líquido en ebullición) con algunas partículas que salen del lecho pero vuelven a caer al mismo. Sólo las partículas más pequeñas son arrastradas por el fluido en una fluidización intensa. Si la velocidad del fluido aumenta sobre la mínima necesaria para la fluidización, la porosidad del lecho aumenta, se expansiona y disminuye su densidad pero la caida de presión a través del lecho de sólidos no cambia apreciablemente. Si se sigue aumentando la velocidad del fluido, se presenta arrastre de sólidos, condición indeseada para la fluidización.

Los lechos fluidizados se emplean frecuentemente en la industria de procesos ya que proporcionan un excelente contacto entre las partículas, lográndose altas velocidades de transferencia de calor y

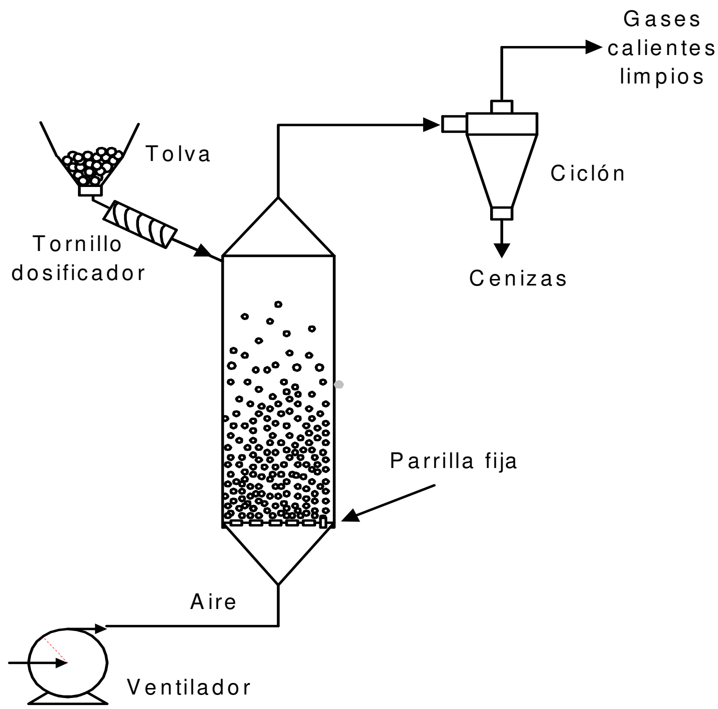


Figura 2.9: Quemador de Carbón en Lecho Fluidizado

masa. Para que se produzca una buena fluidización, el sólido debe tener una baja densidad, debe ser de tamaño pequeño y sus partículas deben ser aproximadamente de forma esférica. La fluidización está fuertemente influenciada por la geometría del lecho y las características de las partículas del fluido. Entre las ventajas de la fluidización se encuentra el fácil control de la temperatura, la continuidad en la operación, la buena transferencia de calor y de masa y el bajo volumen de equipo utilizado.

Una Clasificación

Es posible emplear dos sistemas durante el proceso de fluidización: el sistema líquido-sólido y el sistema gas-sólido. En estos dos tipos de fluidización actúan la fuerza de gravedad y la fricción del fluido con las partículas del sólido. Otras clasificaciones frecuentemente empleadas, agrupan los fluidizadores de acuerdo con su uso; es así como existen reactores en lecho fluidizado, secadores en lecho fluidizado y quemadores en lecho fluidizado, entre otros. Finalmente, algunos autores los clasifican por la configuración de equipos en los que participan: lecho recirculante, lecho continuo, lecho por lotes, etc.

Ejemplo 2.2: Quemador de carbón en lecho fluidizado

En la Figura 2.9 se ilustra un quemador de carbón en lecho fluidizado. Las partes principales son: El lecho fluidizado, el distribuidor-retenedor de sólidos, el conjunto alimentador (tolva-tornillo dosificador), el ventilador impulsor de aire y el ciclón de limpieza de humos. La operación del equipo

es la siguiente: Desde la tolva, el carbón molido (entre 0,5 y 2,0mm de diámetro) es alimentado al lecho mediante un tornillo dosificador de velocidad regulable. En el lecho, el carbón se mantiene en un grado suficiente de fluidización, de modo que el contacto aire-carbón sea suficiente para que se de la combustión, propiciada por la alta temperatura del lecho (aprox. 900^oC). El fenómeno de la fluidización logra además arrastrar las cenizas producidas durante la combustión. Estas cenizas se retiran en un ciclón ubicado a la salida del quemador, de modo que los gases calientes salen limpios hacia el equipo que los utilizará como medio calefactor. La fluidización, que dota a los sólidos molidos de un comportamiento similar al de un fluido (líquido o gas), se logra mediante el aire que suministra el ventilador. En muchas ocasiones se acostumbra precalentar el aire, de modo que no se afecte adversamente la combustión del carbón por descensos en la temperatura del lecho debidos al aire frío. Este precalentamiento no está esquematizado en la Figura 2.9.

2.2.3. Secadores de Sólidos.

Generalidades

El secado es una de las técnicas más antiguas desarrolladas por la humanidad. A lo largo del tiempo se han secado ladrillos, telas, café, tabaco, productos alimenticios y farmacéuticos, papel, plásticos, minerales, etc., siendo el sol y el aire la fuente y transporte energético principales. Los secadores son equipos empleados comúnmente en procesos para eliminar una fracción líquida presente en una determinada sustancia química o material compuesto. Esta fracción líquida puede ser un componente originario (por ejemplo, el agua de un proceso natural), un aditivo tecnológico o de proceso (como un agente solvente), o un excipiente o vehículo (como el agua en una pintura vinílica).Un sólido puede retener diversos tipos de humedad. Algunas de ellas son [Treybal, 1980]:

- Humedad en el equilibrio: Contenido de humedad de una sustancia que está en equilibrio con una presión parcial dada por el vapor.

- Humedad libre: Es la que contiene una sustancia en el exceso de la humedad en el equilibrio.

- Humedad ligada: Se refiere a la humedad que contiene una sustancia que ejerce una presión de vapor en el equilibrio menor que la del líquido puro a la misma temperatura.

- Humedad no ligada: La que contiene una sustancia que ejerce una presión de vapor igual a la del líquido puro a la misma temperatura.

Cuando un sólido se deseca, ocurren dos procesos fundamentales y simultáneos: se transmite calor al sólido para evaporar el líquido y se trasfiere masa desde el sólido en forma de líquido o vapor dentro del sólido y como vapor en la superficie. Como se ve, el proceso de secado implica la transferencia de un líquido procedente de un sólido húmedo a una fase gaseosa no saturada. El estudio del secado y los cálculos del tamaño y principios requeridos para diseñar un secador deben tomar en consideración muchos problemas de mecánica de fluidos, de química superficial, de estructura de los sólidos, de transferencia de masa y calor, entre otros.

Una Clasificación

Existen varias maneras de clasificar los equipos de secado. Las dos más útiles se basan en: el método de transmisión de calor a los sólidos húmedos, las características y propiedades físicas del

material que está "mojando" al sólido, y el método de operación. El primero y el tercero revelan las diferencias en el diseño y el funcionamiento del secador, mientras que el segundo es más útil para seleccionar entre un grupo de secadores con relación a un problema de secado específico.

1. Según el método de transmisión del calor necesario para la evaporación de la humedad.

1.1. Secadores Directos o por convección: La transferencia de calor para la desecación se logra por contacto directo entre los sólidos húmedos y los gases calientes, dando lugar a la evaporación. El líquido vaporizado se arrastra con el medio de desecación; es decir, con los gases calientes.

1.2. Secadores Indirectos o por conducción: El calor de desecación se obtiene independientemente del gas que se utiliza para trasportar la humedad evaporada. Éste puede obtenerse por conducción a través de una pared metálica en contacto con los sólidos de un lado, mientras que por el otro está en contacto con una sustancia caliente.

2. Según el método de operación:

2.1. Continuos: Operan generalmente en estado estacionario. La operación es continua, sin interrupciones, en tanto se suministre la alimentación de sólido húmedo.

2.2. Por lotes: Se operan intermitentemente en condiciones de estado no estacionario. El secador se carga con la sustancia, que permanece en el equipo hasta que se seca; entonces, el secador se descarga y se vuelve a cargar con un nuevo lote.

Los siguientes son algunos tipos de secadores agrupados según los dos criterios y de acuerdo con la clasificación anterior [Perry, 1984]:

1. Secadores Directos Continuos, que pueden ser: de bandejas metálicas continuas o de bandejas con vibración, de material dosificado en una capa, por transporte neumático, rotatorios, por aspersión, de circulación directa, de túnel y lechos fluidizados.

2. Secadores Directos por Lotes, que pueden ser: por lotes de circulación directa, y de bandejas y compartimientos.

3. Secadores Indirectos Continuos, que son de dos tipos: de tambor caliente, y de transportador de tornillo.

4. Secadores Indirectos por Lotes, que pueden ser: de tazas agitadas con superficie caliente, por congelación y vacio, rotatorios al vacío y de bandejas al vacío.

Ejemplo 2.3: Secadores Continuos Rotatorios.

Un secador continuo rotatorio está formado por una carcaza cilíndrica giratoria horizontal o ligeramente inclinada hacia la salida. La alimentación húmeda se introduce por un extremo del cilindro y el producto seco se descarga por el otro. Las partes principales del equipo son: La carcaza, los raspadores-elevadores, el alimentador de sólidos, el mecanismo impulsor, el ventilador, el calentador de aire y las descargas de gases y sólidos. Un esquema general del equipo se ve en la Figura 2.10. La longitud del cilindro varía de 4 a más de 10 veces su diámetro, oscilando este último entre menos de $30cm$ hasta más de $3m$. Cuando gira la carcaza, unas placas elevan los sólidos y los esparcen en el interior de la misma. Los secadores rotatorios se calientan por contacto directo de aire o gases con el sólido, como el visto en la Figura. También se calientan por medio de gases calientes que circulan a través de un encamisado que recubre la carcaza, o con vapor que se condensa en un haz

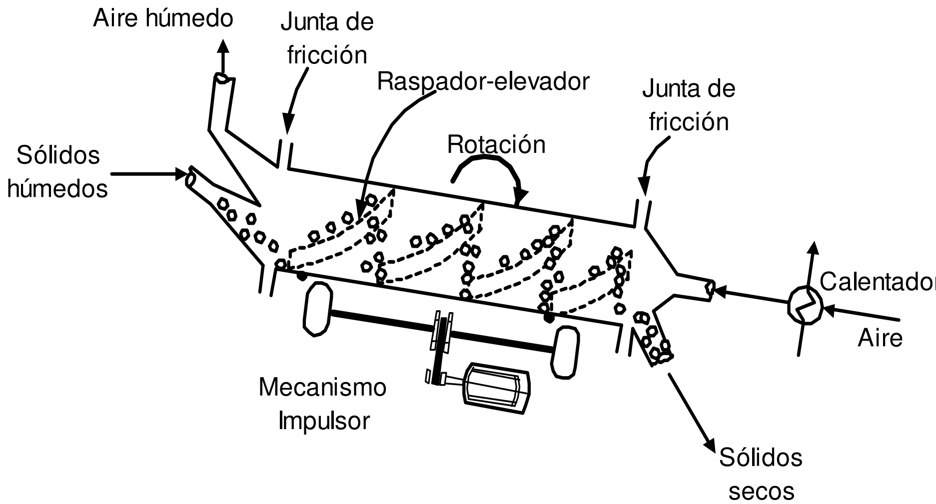


Figura 2.10: Secador Directo con flujo a contracorriente

de tubos longitudinales que están montados en la superficie interna de la carcaza. El flujo de gas caliente puede ser a favor de la corriente de sólidos o en contracorriente. Los gases que circulan por el cilindro pueden reducir o aumentar la velocidad de movimiento de los sólidos, según que la circulación del gas sea a contracorriente o en cocorriente siguiendo una línea paralela a la circulación de los sólidos.

2.2.4. Mezcladores y Homogenizadores

Generalidades

Por lo general cualquier tratamiento de materiales en la industria de procesos implica el mezclado y homogenización de dos o más sustancias. Esta operación busca obtener una corriente de material con características uniformes en el tiempo, de modo que pueda ser especificada de manera casi como si fuera una sustancia pura. Debe aclararse que en esta pequeña discusión se usará el término Mezcla de manera indistinta tanto para mezclas homogéneas y heterogéneas, incluidas las soluciones, como caso especial de la homogenización. La mezcla y homogenización puede realizarse sobre varias sustancias en la misma fase o sobre un grupo de sustancias en dos o tres fases. En el primer caso, generalmente se obtiene una mezcla en la misma fase de las sustancias que la constituyen. En el segundo caso, aparecen mezclas heterogéneas que reciben diversos nombres de acuerdo con el material que está disperso (fase dispersa) en el material que actúa como un continuo (fase continua). Por ejemplo, cuando se dispersa un sólido en un líquido se pueden obtener suspensiones que se denominan lechadas, pulpas o cementos, de acuerdo con la proporción en peso entre el sólido y el líquido. Cuando se dispersa un gas en un líquido, se pueden obtener espumas, catalogadas de acuerdo con el tamaño de las bubujas de gas suspendidas en el líquido. También es posible suspender un líquido en un gas mediante pulverización, atomización o aspersión. Se obtienen de este modo los aerosoles. Otras mezclas pueden formarse al suspender un sólido en un gas, como en el caso de los humos. Finalmente, y sin ser exhaustivo en la enumeración, puede mezclarse dos líquidos no solubles para formar una emulsión, por ejemplo de aceite en agua, o incluso de agua en

aceite dependiendo de la relación en peso entre los dos líquidos.

Una Clasificación

Una clasificación gruesa de los mezcladores y homogenizadores los separa en dos grandes familias.

1. Mezcladores Estáticos. Estos mezcladores no tienen partes móviles, por lo que la homogenización se logra a expensas de la energía de flujo que trae cada una de las corrientes a mezclar. Su configuración física es la confluencia de dos o más líneas o conducciones en un tramo único en el cual se dispone algún tipo de material que obliga a las corrientes a entrar en contacto al ofrecerles una restricción o tortuosidad en su sentido de flujo. Un ejemplo sencillo de mezclador estático es una Te de tubería, a la cual llegan dos corrientes por sus extremos contiguos y salen con algún grado de homogenización por el otro extremo de la Te, luego de pasar a través de un relleno de birutas de acero (esponja de acero), que ocupa la parte central de la Te.

2. Mezcladores con Movimiento. En esta clase de mezcladores se dispone de un elemento mecánico en movimiento (agitador), bien sea dentro del seno de las sustancias que se desean mezclar o conteniéndolas a manera de un recipiente que gira. Un ejemplo del primer tipo son los agitadores de aspas, impulsadas por un eje unido a un mecanismo que le proporciona movimiento circular (motor eléctrico, motor hidráulico o motor neumático). En el segundo caso, el ejemplo típico son las mezcladoras de concreto usadas en las construcciones, con una carcaza giratoria que contiene la mezcla cemento-agua-triturado para preparar el concreto por homogenización.

Ejemplo 2.4: Homogenizador en tanque agitado en continuo

Este tipo de agitador es el de uso más frecuente en la industria química, tanto operando en continuo, como se ve en la Figura 2.11, como en operación por lotes (Batch). El equipo consta de un tanque (abierto o cerrado) por lo general de fondo cóncavo, un motor con eje impulsor, una o más aspas agitadoras unidas al eje impulsor, bafles deflectores en las paredes del tanque para evitar la formación de vórtices, tapa (opcional) y tuberías de alimentación y descarga. La operación en continuo del agitador es muy simple. A través de las tuberías de alimentación se agrega en continuo las sustancias a mezclar, las cuales al caer al tanque y permanecer allí el tiempo suficiente (tiempo de residencia, aproximadamente $\tau_{Res} = Volumen/Caudal\ volumétrico\ de\ entrada$), para recibir la energía necesaria para disgregarse, mezclarse y homogenizarse hasta lograr las características requeridas. Dicha mezcla se va descargando por el fondo del tanque al mismo flujo volumétrico que el total de las entradas, de modo que el nivel del tanque permanece constante. En la variante por lotes (Batch), las sustancias se cargan al inicio, se inicia la agitación que se sostiene durante un determinado tiempo, al final del cual se abre la descarga para sacar la mezcla final.

2.2.5. Intercambiadores de Calor

Generalidades

Es frecuente a nivel industrial que las sustancias que se procesan deban calentarse o enfriarse para adecuarlas a las condiciones del proceso en el que participan. Para realizar tal labor, se diseñan y construyen unos equipos que permiten transferir calor desde una fuente o sumidero energético a

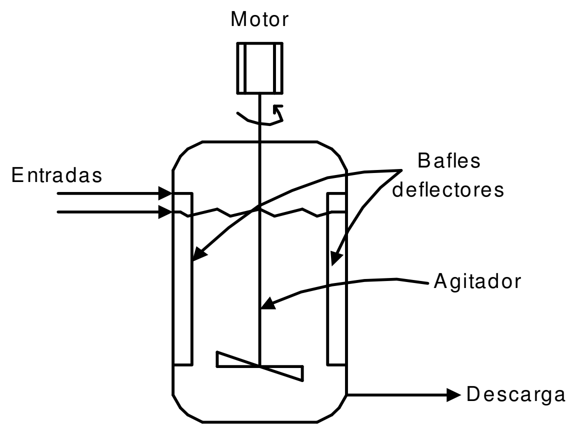


Figura 2.11: Homogenizador en tanque agitado en continuo

la sustancia de interés. Tales equipos se denominan Intercambiadores de Calor, los cuales operan fundamentalmente por el principio de diferencia de temperatura entre la fuente o sumidero y la sustancia que recibe o entrega energía (aunque existen otros principios: radiofrecuencia por ejemplo). En tales equipos la sustancia de interés interactúa energéticamente ganando o perdiendo contenido energético, que puede o no reflejarse en su temperatura. Aunque por lo general, tal cambio de temperatura entre la entrada y la salida del fluido de proceso al intercambiador es condición para denominar así a tal equipo. En otros casos, cuando el aporte energético principalmente produce un cambio de fase (transferencia de calor sensible), los equipos no se denominan con el término genérico intercambiadores de calor y más bien toman nombres específicos como vaporizadores o condensadores. Es frecuente que las fuentes o sumideros de calor sean otros fluidos, por lo general denominados fluidos de servicio, puesto que sólo se encargan de conducir el calor dentro o fuera del intercambiador. No obstante, también pueden ser fuentes energéticas algunos dispositivos sólidos cuya entrada de calor es la corriente eléctrica, que al circular por una resistencia eléctrica incrustada en el sólido produce calentamiento de la pieza. Como ya se mencionó, también fuentes electromagnéticas cumplen esa labor (Horno micro-ondas). En resumen, en cualquier intercambiador de calor existen dos subsistemas claramente diferenciados: el de entrega de calor y el de recepción de calor. De acuerdo con el tipo de intercambiador de que se trate, tales subsistemas podrán ser claramente visibles desde la construcción física del intercambiador o ser bastante abstractos y difíciles de diferenciar en el sistema físico, pero siempre de interés a la hora de realizar el análisis del proceso.

Una Clasificación

De manera muy breve, invitando al lector interesado a consultar textos de transferencia de calor, a continuación se presenta una clasificación de los intercambiadores de calor, de acuerdo con sus características constructivas.

1. Intercambiadores de Doble Tubo o Tubos Concéntricos (Figura 2.12 a). Son los intercambiadores de calor más sencillos que manejan dos fluidos: uno de servicio y otro de proceso. Constan de un tubo de menor diámetro dentro de otro de mayor diámetro, ubicados de manera concéntrica, dejando entre los dos un espacio anular por el cual circulará uno de los fluidos. El otro fluido circula por el tubo interior. De este modo, se generan dos corrientes que intercambian calor a través de la

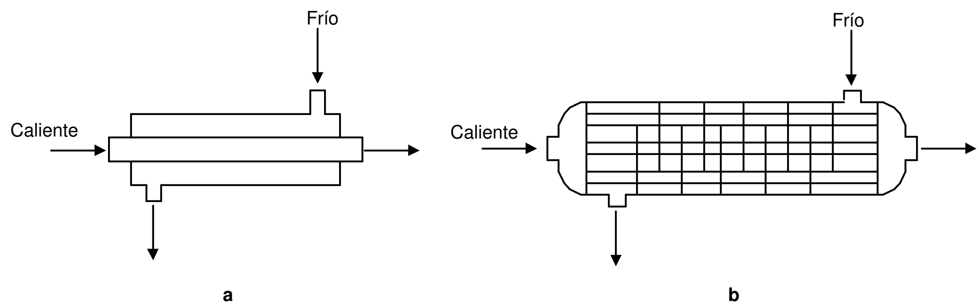


Figura 2.12: Intercambiadores de calor de doble tubo y de tubos y coraza operando en contracorriente

pared del tubo interior.

2. Intercambiadores de Tubos y Coraza (Figura 2.12 b). En este caso, nuevamente existe un tubo de mayor diámetro como en el intercambiador de tubos concéntricos, el cual se denomina coraza, pero en vez de un único tubo interior de diámetro pequeño, existen varios de tales tubos ubicados uno contiguo al otro, formando un haz de tubos que se acomodan en el interior de la coraza. De este modo, uno de los fluidos viaja por el interior de los tubos del haz mientras que el otro viaja por el espacio que queda entre la coraza y los tubos interiores. Nuevamente, la transferencia de calor se da a través de las paredes de los tubos interiores.

3. Intercambiadores de Placas. Tales intercambiadores mantienen el principio de separación de los fluidos que intercambian calor a través de una pared metálica, pero en este caso ya no existen tubos y en cambio se usan placas planas. Dichas placas pueden ser lisas o con aletas que aumentan el área de transferencia. En este caso, las placas forman espacios a través de los cuales los fluidos circulan uno al lado del otro, separados sólo por la pared metálica de la placa.

4. Otros intercambiadores: Calentadores eléctricos, calentadores por radiofrecuencia y micro ondas

Ejemplo 2.5: Intercambiadores de tubos concéntricos y de tubos y coraza

Aquí como ejemplo se presentan de manera esquemática los dos tipos más comunes de intercambiadores de calor: tubos concéntricos y tubos y coraza, de modo que el lector pueda apreciar las diferencias constructivas y operativas de las dos clases de equipos. En la Figura 2.12 se ve a la izquierda un intercambiador de doble tubo o tubos concéntricos operando en contracorriente, con el fluido caliente por el tubo y el fluido frío por el ánulo. Se aprecian el espacio anular y el tubo central, por donde circulan los dos fluidos. En la misma Figura se ve a la derecha un diagrama de un intercambiador de tubos y coraza, particularmente se presenta uno con un sólo paso a través de la coraza (guiado por medio de los deflectores verticales). Se tiene al fluido frío circulando por la coraza y al caliente por los tubos. Debe aclararse que los pasos por la coraza aumentan el tiempo de residencia del fluido que va por la coraza, permitiendo un mejor intercambio. Tales pasos por la coraza se logran dividiendo de manera horizontal la coraza con placas que acanalen el flujo y lo obliguen a ejecutar giros en forma de “S” a través de ella.

2.2.6. Reactores Químicos

Generalidades

Son los equipos insignia de la industria de procesos, puesto que existen múltiples procesos con reacción química, desde el simple lavado de hilos y prendas hasta la obtención de fármacos por vía química (síntesis), pasando por la industria del papel, las resinas, los colorantes y los alimentos. En un reactor, se llevan a cabo una o más reacciones químicas (transformación de la materia por reacomodo, sustitución o desplazamiento de átomos en una molécula existente o nueva). Por lo general, las reacciones químicas son deseadas por su aporte en las características del producto final, aunque en otras ocasiones son indeseadas por el deterioro o contaminación que causan a la materia prima de un producto esperado. En ambos casos, siempre se procura conocerlas (en su mecanismo, en sus productos finales y en su cinética), de modo que puedan ser controladas para beneficio del proceso. Es ahí donde surge la necesidad de un equipo especial para efectuar las reacciones químicas deseadas y mantener controladas aquellas indeseadas. Tal equipo se denomina reactor químico, sin importar su forma, tamaño o ubicación. Debido al carácter exotérmico (liberación de energía térmica) o endotérmico (absorción de energía térmica) de la mayoría de reacciones químicas, se acostumbra dotar a los reactores con sistemas de transferencia de calor (serpentines, enchaquetados, tubos, etc.), aunque si el carácter exo- o endo- es bajo, puede usarse el reactor con transferencia de calor natural a los alrededores. El otro aspecto común es la agitación, que busca poner en contacto las moléculas de reactivos con el fin de lograr su reacción. Tal agitación puede proveerse por cualquier mecanismo de homogenización o incluso, puede operarse con la agitación natural que genera la turbulencia de los fluidos moviéndose por una línea de tubería. En este último caso, se está operando un tipo especial de reactor denominado reactor tubular, muy diferente al típico tanque agitado.

Una Clasificación

Aunque existen varias posibilidades para clasificar los reactores químicos, aquí solo mencionaremos dos. La primera atiende al hecho de su operación temporal, por lo que pueden clasificarse como reactores por lotes (Batch), reactores continuos y reactores combinados (semi-batch). En los primeros, se cargan los reactivos, se procesan sin entrada ni salida de materia pero sí de energía y luego se descargan productos y reactivos que no alcanzaron a reaccionar. En el segundo grupo, los reactivos entran de manera permanente al reactor, mientras que los productos y reactivos que no alcanzaron a reaccionar salen también de manera permanente del reactor. El último grupo de reactores, tiene operación por lotes pero durante ciertos instantes de tiempo se cargan más reactivos al reactor (o se descargan partes del contenido). Algunos autores denominan esta clase de reactores por lotes alimentado a pulsos (fed-batch). Una segunda clasificación se puede realizar de acuerdo con el equipo mismo utilizado para realizar la reacción química. En este caso, los reactores pueden ser de Tanque Agitado Continuo (CSTR por sus siglas en Inglés *Continuous Stirred Tank Reactor*) o de Tanque Agitado por Lotes (BSTR por sus siglas en Inglés *Batch Stirred Tank Reactor*) o reactores Tubulares. Estos últimos no son más que un cilindro (tubería) a la cual se alimentan los reactivos por un extremo mientras que de manera continua salen los productos y los reactivos que no alcanzaron a reaccionar por el extremo opuesto.

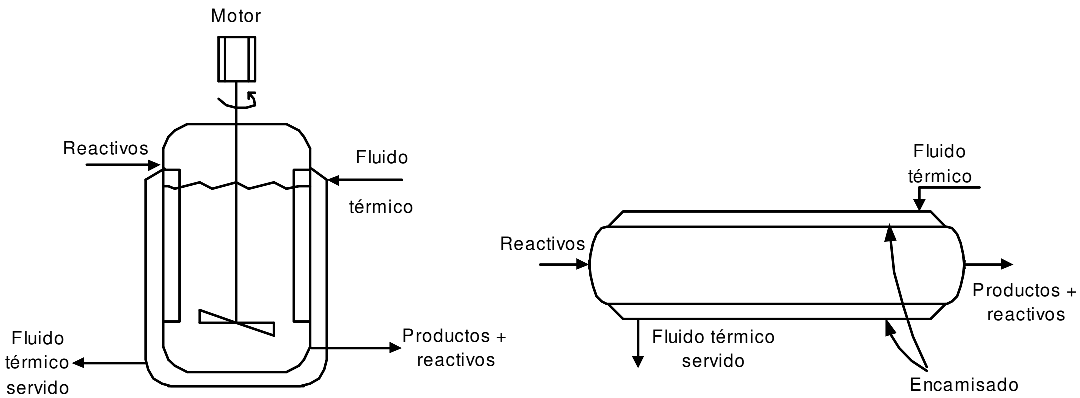


Figura 2.13: Reactor CSTR y reactor tubular con encamisado.

Ejemplo 2.6: Reactor CSTR

De manera ilustrativa, en la Figura 2.13 se muestra a la izquierda un reactor CSTR mientras que a la derecha se muestra un reactor tubular con encamisado (similar a un intercambiador de calor de tubos concéntricos) para el enfriamiento o calentamiento. Nótese la diferencia entre los dos tipos de reactores ya mencionada en la clasificación. Ambos se muestran en operación continua, lo que implica entrada y salida permanente de sustancias de los dos reactores. Aunque a nivel industrial los reactores más utilizados son los de tanque agitado (CSTR o BSTR), por la simplicidad en su operación y un cierto grado de facilidad de corrección de la ruta de reacción, los reactores tubulares son una alternativa viable para muchas reacciones químicas industriales, a pesar de su relativa dificultad para obtener unas condiciones permanentes de operación (control del proceso).

2.2.7. Evaporadores

Generalidades

La evaporación es base de este tipo de equipos, en los cuales se busca concentrar alguna solución o mezcla líquido-sólido por medio de la evaporación de parte del solvente que acompaña al soluto de interés. Se trata de desplazar el equilibrio entre el líquido que actúa como solvente y la atmósfera gaseosa o un gas que se burbujea en la solución. Los evaporadores son en ocasiones etapas previas a otras en el procesamiento del producto, o pueden incluso ser la etapa principal y final del proceso. La evaporación se lleva a cabo en tanques cerrados, cuando se quiere recuperar el solvente que se evapora, por su valor comercial o por su potencialidad como contaminante. En cambio, cuando se opera con agua como solvente, se acostumbra operar en tanques abiertos. Un ejemplo de tal clase de evaporación son las piscinas de las salinas marinas, en las que el sol evapora el agua dejando el soluto de interés: sal. También se puede seleccionar la operación cerrada para lograr desplazamientos del equilibrio del solvente líquido con su vapor, por ejemplo mediante vacío. De este modo se logra la evaporación a baja temperatura, lo que preserva condiciones especiales como valor nutricional, colores, aromas y sabores, típicos por ejemplo de los productos naturales. Por lo general, un evaporador único no es suficiente si lo que se desea es obtener una solución concentrada como producto final de un proceso. En consecuencia, se acostumbra utilizar dos o más evaporadores

en serie, de modo que cada vez la solución se va concentrando más a medida que avanza en el tren de evaporadores. Este tipo de configuraciones también resulta atractiva desde el punto de vista energético, puesto que mediante un arreglo adecuado puede utilizarse el vapor producido en uno de los evaporadores como medio calefactor del siguiente. De este modo, es posible evaporar más de un kilogramo de solvente utilizando un kilogramo de vapor vivo de la caldera, eso sí, actuando sobre la presión de cada evaporador. En el ejemplo se presenta uno de tales arreglos.

Una Clasificación Debido a que la clase más común de evaporadores operan por calentamiento de la solución, en esta pequeña discusión se hará énfasis en tal clase de evaporadores. Dentro de este tipo de equipos, pueden distinguirse dos grandes familias:

1. Evaporadores de tanque, en los cuales la solución está contenida en el tanque, mientras que el medio calefactor circula por un encamisado externo al tanque, por un banco de tubos o un serpentín inmersos en la solución. Este tipo de evaporadores es útil cuando se trabaja con soluciones o mezclas muy viscosas, que puedan soportar temperaturas relativamente altas.

2. Evaporadores de tubos, en los cuales la solución viaja por el interior de un banco de tubos. La solución hierve a expensas del calor que le entrega un medio calefactor que rodea los tubos. Por lo general los tubos se colocan de forma vertical, con la entrada por el fondo y la salida por la parte superior, tanto de solución concentrada como del solvente retirado como vapor. Este tipo de evaporador se utiliza para soluciones o mezclas poco viscosas y que no pueden soportar temperaturas altas.

Ejemplo 2.7: Tren de Evaporadores de tubos

Se presenta aquí un evaporador de tubos, de triple efecto, para la concentración de los azúcares de un jugo de fruta con el fin de obtener un almibar o jarabe. La configuración del tren de evaporadores (tres en este caso), se ve en la Figura 2.14.

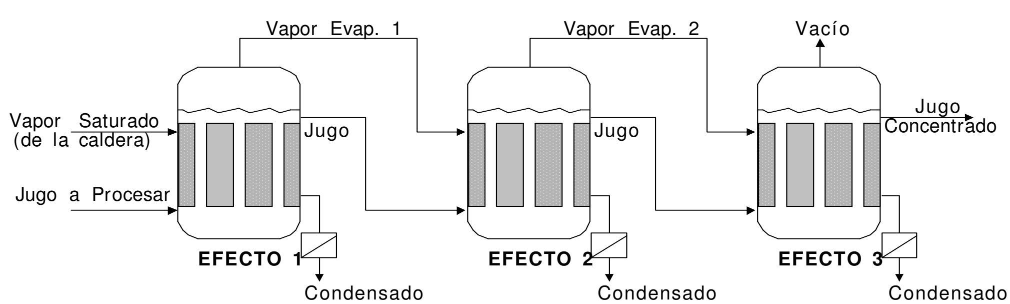


Figura 2.14: Tren de evaporadores de triple efecto para la concentración de almibar de fruta.

Como se ve, el jugo con su concentración natural de azúcares (8 % en peso aproximadamente) entra en la base del primer evaporador, recorriendo los tubos de éste. Por la parte externa de los tubos de este primer evaporador está condensándose vapor de agua proveniente de la caldera. La energía que entrega el vapor es suficiente para provocar la ebullición del jugo a 65^oC, temperatura que no desnaturaliza el jugo, puesto que se realiza un pequeño vacío en esta etapa para desplazar el

equilibrio entre agua líquida en el jugo y su vapor en la atmósfera del evaporador. El condensado del vapor del calentamiento sale por el costado del evaporador a través de la trampa de vapor, en tanto que el jugo algo concentrado sale por la parte superior y entra a los tubos del segundo efecto. Por su parte, el vapor de agua evaporado del jugo en esta etapa se lleva a la coraza (parte externa de los tubos) del segundo evaporador, donde se utiliza como medio calefactor en esta segunda etapa. En este segundo evaporador debe realizarse un vacío un poco mayor, con el fin de que el jugo ebulla a una temperatura menor de 65^oC (digamos 58^oC) y así se de intercambio calórico entre el vapor y el jugo. Los flujos entre el segundo evaporador y el tercero son en el mismo sentido que entre el primero y el segundo: el jugo algo concentrado va a los tubos mientras que el vapor de la segunda etapa va a la parte externa de los tubos. Por su parte, el vapor que se usó como calefactor en el segundo efecto se retira por medio de la trampa de vapor del segundo evaporador. Nuevamente, en la tercera etapa debe hacerse mucho más vacío que en la segunda de modo que el jugo ebulla a una temperatura más baja que la supuesta para la etapa dos, 58^oC, digamos 54^oC. Mediante esta secuencia de operación, se debe lograr a la salida de la tercera etapa, un jugo con la concentración de azúcares necesaria (por ejemplo 15 % en peso) para su venta directa o su utilización en planta como materia prima de otro proceso.

2.2.8. Cristalizadores por Enfriamiento

Generalidades

La solubilización de un sólido dentro de un líquido se denomina disolución, el proceso inverso (“concentrar” el sólido en la solución), es la cristalización, que es un proceso de separación sólido-líquido en el que hay transferencia de masa de un soluto de la solución líquida a una fase cristalina sólida pura. La cristalización es uno de los procesos de purificación más utililzado en la industria debido a que la forma cristalina de un producto es sumamente purificada y por lo tanto más atractiva para su uso como materia prima. Adicionalmente, la cristalización requiere menos energía para la separación soluto-solvente que la destilación u otros métodos de purificación. Se considera que el proceso de cristalización consiste en dos etapas básicas: la formación de núcleos (nucleación) y el crecimiento de los cristales. La nucleación es el resultado de fluctuaciones rápidas y localizadas a escala molecular en una fase homogénea. Las partículas o moléculas de soluto entran en contacto y forman aglomeraciones, el crecimiento de estas aglomeraciones las transforma en cristales que continúan atrapando moléculas de soluto de la solución. Un cristal es entonces un sólido formado por átomos, iones o moléculas, que guardan una distribución ordenada y repetitiva, por lo que son una de las formas de la materia más altamente organizada. Como se sabe, la fuerza impulsora para la cristalización (nucleación y crecimiento) es la sobresaturación. Se dice que una disolución está saturada con el soluto cuando es imposible disolver más soluto en ella (el soluto nuevo se queda como sólido). La concentración del soluto en una disolución saturada a una temperatura T dada, se denomina solubilidad del soluto en el disolvente a T. Una disolución a la temperatura T cuya concentración es mayor que el valor que corresponde normalmente a la saturación a T es una solución sobresaturada. Siguiendo este principio, la cristalización puede realizarse de tres formas diferentes: 1) Variando la composición de la disolución por evaporación del solvente hasta lograr la sobresaturación. Utilizada cuando la curva de solubilidad del soluto cambia poco con la temperatura, como en el caso de la sal común. 2) Variando la temperatura de la disolución, de modo que con el enfriamiento se alcance la sobrestauración de la disolución. En este caso, se necesita que el soluto tenga una curva de solubilidad que disminuya notablemente con la temperatura. 3) Variando la naturaleza del sistema mediante la adición de otra sustancia que altera la solubilidad del soluto

a cristalizar.

Una Clasificación

Los equipos de cristalización pueden clasificarse según el método empleado para producir la sobresaturación de la disolución:

Enfriamiento sin evaporación (cristalizadores de tanque), de los cuales se hace una clasificiación más detallada a continuación.

Evaporación sin enfriamiento (cristalizadores evaporadores)

Combinación Evaporación-Enfriamiento (cristalizadores con serpentín, con encamisado o al vacío).

Las clases principales de cristalizadores por enfriamiento son:

1. Cristalizador de tanque estático, en los cuales se alimenta la solución caliente a un tanque no agitado, permitiendo que se produzca el enfriamiento. A veces se suspenden varillas o alambres en el tanque para producir centros para la cristalización.

2. Cristalizadores de tanque agitado. La adición de una hélice o turbina y un sistema de enfriamiento (camisa o serpentines) hace aumentar considerablemente la capacidad de un cristalizador de tanque. La agitación, suficiente para suspender los cristales, introduce la posibilidad de incrementar la nucleación.

3. Cristalizador Oslo o de Crecimiento. La solución ligeramente sobresaturada se pasa hacia arriba a través de una cama de cristales, depositando sobre ellos el exceso de soluto por la sobresaturación, clasificando los cristales de tal forma que los mayores se asientan contra la corriente, los cristales finos y la solución saturada salen por la parte superior de la cama y se recirculan.

4. Cristalizador de refrigeración de contacto directo. Algunos sistemas requieren llegar a temperaturas tan bajas que hacen necesario mezclar el refrigerante con la lechada que se enfría en el cristalizador, de modo que el calor de vaporización del refrigerante enfríe la lechada por contacto directo. El refrigerante debe ser relativamente inmiscible con el licor madre y fácil de separar.

Ejemplo 2.8: Cristalizador combinado evaporación-enfriamiento.

En la industria, los procesos de cristalización más utilizados son aquellos que combinan el efecto del aumento de concentración por evaporación de disolvente con el efecto de saturación por la variación de la temperatura. En el presente ejemplo se muestran de manera acoplada un evaporador y un cristalizador en la configuración típica de reciclo de solución madre. La Figura 2.15 muestra el arreglo de equipos para tal propósito. Como se ve, la disolución a tratar se mezcla con la corriente de reciclo del cristalizador antes de entrar al evaporador. En este equipo, además de sufrir calentamiento, se evapora parte del solvente pero sin alcanzar la saturación a la temperatura del evaporador. Esa disolución caliente pasa al cristalizador donde mediante enfriamiento se sobresatura en soluto y se logra la cristalización, obteniendo por el fondo una lechada de cristales y licor madre y como sobrenadante licor madre libre de cristales. Esta disolución queda saturada a la temperatura de operación del cristalizador, retirándose del cristalizador para ser mezclada con el alimentro fresco y reiniciar otro ciclo. Respecto al cristalizador debe recalcarse que la cristalización puede efectuarse a sobresaturaciones muy pequeñas, lo que implica una formación de nucleos muy

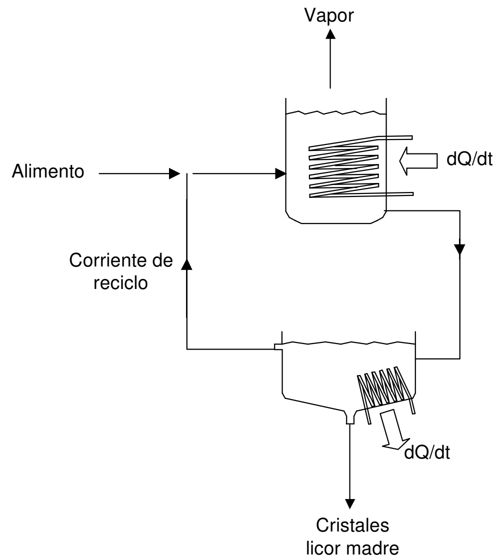


Figura 2.15: Cristalización combinada evaporación-enfriamiento.

lenta. En tales casos se debe sembrar el cristalizador con pequeñas partículas de soluto cristalino y esperar que tenga lugar una mayor precipitación debida al crecimiento del cristal. Esto conduce a grandes cristales, en tanto que si se cristaliza a sobresaturaciones elevadas se obtendrá una masa de cristales pequeños. En la mayor parte de los procesos industriales de cristalización, la disolución (llamada licor madre) y los cristales sólidos están en contacto en el cristalizador durante el tiempo necesario para alcanzar un equilibrio. Por consiguiente el licor madre está saturado a la temperatura del cristalizador. Entonces, el rendimiento de cristales de un proceso de cristalización puede calcularse con sólo conocer la concentración inicial del soluto, la temperatura final y la solubilidad a esta temperatura, utilizado una tabla de valores de solubilidad vs. temperatura para el soluto y el solvente tratados.

2.2.9. Torres de Enfriamiento

Generalidades

Los procesos que generan grandes cantidades de calor a temperaturas moderadas, recurren al uso de agua como medio de enfriamiento. Dicha agua se refrigera por medio de un sistema o circuito con el fin de volver a utilizarla en los procesos. Una torre de enfriamiento es precisamente un mecanismo que permite enfriar grandes cantidades de agua caliente proveniente de los sistemas de refrigeración mediante el contacto directo con aire atmosférico. La utilización de torres de enfriamiento en la industria está muy generalizada debido a la facilidad que implica usar el agua como refrigerante. Por ello, es común ver esta clase de equipos en procesos muy diversos que van, desde las industrias textileras hasta las petroquímicas. Las torres de enfriamiento son indispensables para una recuperación efectiva del agua en las industrias que trabajan con este líquido como refrigerante. Una torre de enfriamiento además de ser un equipo útil para aminorar el consumo de agua, también provee de un medio ambientalmente sostenible para manejar el calor producido, debido a que el agua caliente vertida a los alrededores puede ser a largo plazo una fuente peligrosa de contaminación. Los princi-

pios operativos de las torres de enfriamiento no son útiles únicamente para el enfriamiento del agua mediante contacto con el aire, sino que puede aplicarse a cualquier pareja líquido-gas inmiscibles entre sí. Además puede usarse tanto para la humidificación como deshumidificación del aire, etapa necesaria en algunos procesos industriales.

Las Torres de enfriamiento constan de una estructura, contenedor o carcaza, en cuyo interior se colocan elementos que mejoren el contacto agua-aire. En la torre pierde energía térmica debido a la transferencia de calor sensible y de calor latente de vaporización al aire que ingresa en el equipo. El calor sensible se transfiere cuando existe un gradiente de temperatura entre el agua caliente y el aire, siempre que la transferencia de masa ya no proceda más. Sin embargo, la energía transferida de esa forma generalmente no es representativa ni necesaria para un enfriamiento efectivo del agua. El calor latente de vaporización se transmite mediante un intercambio de agua como vapor desde el líquido hacia el aire, debido al potencial másico existente entre ellos. La energía transferida de este modo constituye la carga calórica más representativa perdida por el agua y por ende, se dice que el mecanismo de funcionamiento de la torre de enfriamiento es la transferencia de masa entre fluidos: Considere una pequeña gota de agua que está en contacto con el aire por medio de una capa superficial de líquido saturado. Suponga además que el aire no está saturado de vapor de agua y por tanto, puede soportar un contenido aún más alto de humedad. Debido a que la presión parcial (o concentración) del vapor de agua en el líquido saturado es mayor que la presión parcial (o concentración) del vapor de agua en el aire, se produce una transferencia de vapor desde el líquido hacia el aire (una evaporación), tomando el calor latente de vaporización que requiere de la energía del agua. Esta reducción del contenido calórico del agua conduce a una disminución de su temperatura. La evaporación cesa cuando el aire se satura de vapor de agua.

Cuando el agua y el aire llegan al equilibrio para la transferencia de masa, la disminución de la temperatura del agua por pérdida de vapor, genera una diferencia de temperatura con el aire, de lo que resulta una transferencia de calor sensible desde el aire hacia el agua para restablecer el equilibrio térmico. A pesar de esto, el efecto neto es un enfriamiento del agua, siempre y cuando la temperatura del sistema esté por encima de cierto límite denominado “temperatura de bulbo húmedo del aire”.

Una Clasificación

Existen diversos tipos de torres cuyas diferencias básicas radican en la forma de alimentación del aire y en la manera en que se encuentran los flujos de agua y aire dentro de la estructura. De acuerdo con la forma en que se suministra el aire se tienen torres de tiro mecánico, en las que un ventilador es el que suministra el aire. Si éste se encuentra en la parte superior, la torre es de tiro inducido, pero si el ventilador alimenta el aire por la parte inferior de la torre y lo descarga por la parte superior, la torre es de tiro forzado. Otro grupo son las torres de circulación natural, en las que el flujo del aire a través de la torre se debe en su mayor parte a la diferencia de densidad entre el aire frío a la entrada y el aire tibio de la salida. El aire expulsado por la columna es más ligero que el del ambiente y el tiro se crea por el efecto de chimenea, eliminando con ello la necesidad de ventiladores mecánicos. Entre las torres de tiro natural se encuentran dos tipos: atmosféricas y de tiro hiperbólico. Finalmente, existen también torres de tiro natural asistidas con ventilador, en las que los ventiladores pueden intervenir pero sólo durante periodos de condiciones ambientales adversas (tiro híbrido).

Respecto a los flujos de aire y agua, cada torre puede funcionar de acuerdo con dos tipos de arreglo:

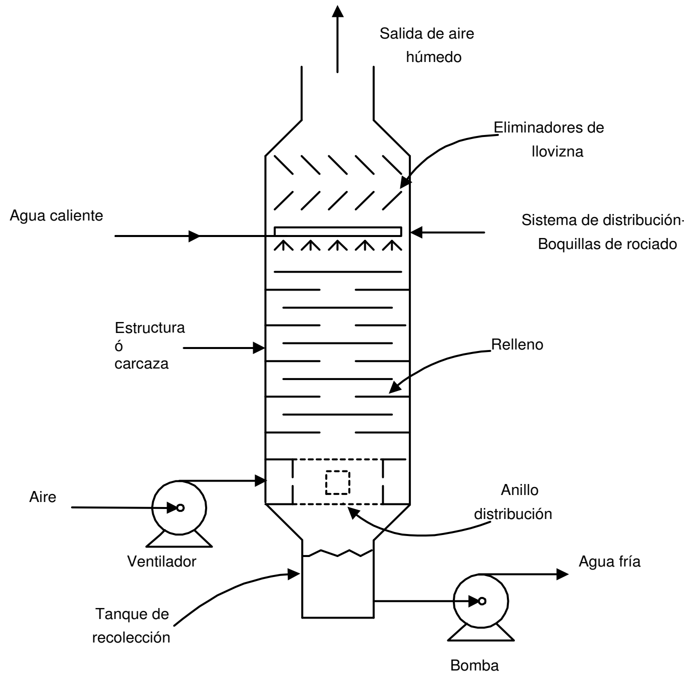


Figura 2.16: Torre de Enfriamiento de tiro forzado y flujo cruzado

Arreglo en contraflujo: En éstas el aire circula verticalmente hacia arriba, en tanto que el agua lo hace en sentido contrario.

Arreglo de flujo cruzado : En ellas el agua cae verticalmente pero con movimientos horizontales a través de la empaquetadura ó relleno mientras el aire circula cortando esta trayectoria.

Ejemplo 2.9: Torre de enfriamiento de tiro forzado.

En esta clase de torres, un ventilador suministra el aire que entra a través de una abertura circular en la base y un anillo de distribución. Luego de recorrer la carcaza, el aire sale a baja velocidad a través de una gran abertura ubicada en la parte superior de la torre. El agua caliente es elevada a la parte superior de la torre por medio de una bomba. Una vez el agua está en la parte superior, pasa a través de una serie de boquillas de rociado, dentro de las cuales el agua desarrolla la velocidad suficiente para que el chorro se divida en una fina lluvia, cuyas gotas poseen un tamaño uniforme. La formación de estas gotitas asegura el máximo contacto con el aire que proporciona un alto rendimiento en el enfriamiento. Luego el agua se encuentra con el relleno, mediante el cual se logra una mayor superficie de contacto entre el agua y el aire, obteniéndose así una mayor transferencia de calor en el proceso. Esto se consigue porque constantemente el agua se está dividiendo en pequeñas gotas. Finalmente el agua llega fría a un tanque colector y el aire saturado sale por la parte superior. Los componentes principales de una torre de enfriamiento, la cual se presenta de manera esquemática en la Figura 2.16, son: Estructura, sistema de distribución, sistema de recolección, boquilla de rociado, relleno o empaquetadura, ventilador y eliminadores de llovizna.

2.2.10. Torres de Destilación

Generalidades

La destilación consiste en llevar una mezcla líquida hasta el estado de vapor y luego condensarla de nuevo al estado líquido, lo que permite separar los componentes con puntos de ebullición diferentes. A mayor diferencia de los puntos de ebullición más eficiente el proceso de destilación. En un proceso de destilación en una torre no se presentan pérdidas considerables de masa y energía, además, resulta económicamente rentable por que se pueden obtener productos de separación de buena calidad (alto grado de pureza) en tiempos relativamente cortos. Las torres de destilación son usadas para la separación de mezclas binarias y mezclas multicomponentes, como en la obtención del alcohol etílico a partir de vinazas de fermentaciónes y la destilación del petróleo para obtener gasolina, entre otros. El proceso de separación denominado destilación utiliza fases de vapor y líquido en equilibrio, esencialmente a la misma temperatura y la misma presión para las zonas donde ambas fases coexisten. Las torres de destilación no son más que una carcaza cilíndrica vertical que contiene elementos en su interior que aumentan el contacto entre los vapores que ascienden y los líquidos que descienden por su interior. Tales elementos pueden ser platos o un material de relleno.

En las torres de platos se usan varios tipos de platos o bandejas para poner a las dos fases. Las bandejas se colocan horizontalmente formando pisos dentro del cilindro ocupando toda el área de éste. Por lo tanto cada plato se dota de dispositivos que permitan el paso de vapor y líquido a través de la bandeja. Por su parte, las columnas de relleno se empacan con material particulados en forma aleatoria o colocado cuidadosamente formando un arreglo que empieza en un plato perforado o retenedor ubicado en el fondo del cilindro. En ambos casos entre el material de relleno queda un espacio para que circulen el líquido y el vapor. Cualquier torre de destilación consta de dos secciones: Una de rectificación y otra de agotamiento. El material alimentado que se debe separar en fracciones se introduce en uno o más puntos a lo largo de la coraza de la columna. Suponga que la alimentación entra a su temperatura de ebullición (el funcionamiento de la columna es naturalmente independiente de esta suposición). Debido a la diferencia de densidad entre la fase de vapor y la fase líquida, el líquido cae hacia el fondo de la columna, mientras el vapor asciende por la columna, para entrar en contacto con el líquido en cada uno de los platos o en los poros que deja el material sólido particulado que hace las veces de relleno. El líquido que llega al fondo de la torre se vaporiza parcialmente en un rehervidor o calderín, para generar vapor rehervido que asciende por la columna. El resto del líquido se retira como producto de fondo o purga. El vapor que llega a la parte más alta de la columna se enfría y se condensa en un condensador ubicado generalmente en la parte superior. Una porción de este líquido condensado vuelve a la torre como reflujo para causar un derrame de líquido desde la cabeza. El resto de la corriente condensada se retira como producto destilado o de cabeza. Dentro de la torre, las fases líquida y vapor que toman contacto en un plato o sección de relleno, se acercan a los equilibrios de temperatura, presión y composición hasta un punto que depende de la eficiencia del contacto en ese plato o sección de relleno. Los componentes más ligeros (de punto de ebullición más bajo) tienden a concentrarse en la fase de vapor, mientras que los más pesados pasan a la fase líquida. El resultado es una fase de vapor que se hace más rica en componentes ligeros al ir ascendiendo por la columna y una fase líquida, que se va haciendo cada vez más rica en componentes pesados conforme desciende en la torre.

Una Clasificación

Podemos clasificar las columnas de destilación según dos criterios principales: Las corrientes de alimentación y el tipo de flujo en sus dispositivos internos. Según las corrientes de alimentación, las torres de destilación pueden ser:

1. Torre convencional, que tiene un sólo alimento y máximo dos corrientes de producto: Un destilado o producto de cabeza y un producto de fondo o residuo.

2. Torre compleja, que tiene varios alimentos y puede tener más de dos productos como flujos laterales, bien sean en forma líquida o en forma de vapor.

Según el tipo de flujo en sus dispositivos internos, las torres pueden ser:

1. De platos de flujo a contracorriente, en los que el líquido y el vapor fluyen por las mismas aberturas, pero con direcciones opuestas.

2. De platos de flujo cruzado, en los que mientras el vapor se mueve en sentido vertical atravesando el plato, el líquido cruza el plato horizontalmente de un extremo al otro. Este plato se usa más que el plato a contracorriente debido a su mayor eficiencia y a su intervalo operacional más amplio. Adicionalmente, en este plato el patrón de flujo del líquido se puede controlar mediante la instalación de conductos bajantes y diques de retención para lograr operación estable con buena eficiencia de transferencia.

Ejemplo 2.10: Torre de destilación Agua-Etanol

Se presenta, de manera muy breve, la descripción de una torre de destilación, con todos sus equipos auxiliares, tal como se utiliza para lograr concentrar una solución de alcohol etílico en agua (vinaza), típicamente obtenida por la fermentación de soluciones de glucosa en agua (jarabes diluidos, jugos o mostos). El equipo de proceso consta de la torre de destilación, que como ya se dijo, no es más que un cilindro dentro del cual se colocan elementos para el contacto de las fases: en este caso platos con caperuzas o capuchas de burbujeo. En la Figura 2.17 se muestra el equipo y un detalle de los platos de la torre.

Como se ve, se tiene un primer equipo auxiliar en el fondo de la torre: un rehervidor o calderín, integrado al cilindro pero que no es en sí mismo parte de la torre de destilación. Este equipo es el encargado de suministrar la energía térmica suficiente para evaporar en suficiente cantidad, la solución que cae al fondo de la torre. Con esto se logra que los vapores asciendan a través de los platos hasta alcanzar la cabeza de la torre. No todo el líquido se evapora en el calderín, extrayéndose una parte como producto de fondos (concentrado en el menos volátil) rico en agua. El segundo equipo auxiliar se encuentra en la parte superior de la torre (a una altura dada para lograr descarga por gravedad), ya no integrado al cilindro de la torre. Se trata del condensador, en el cual los vapores que salen por la cabeza son condensados (total o parcialmente) para extraer el producto de cabeza (concentrado en el más volatil) rico en etanol, pero con la posibilidad de retornar parte como líquido al plato superior de la torre para garantizar un corriente líquida que descienda en contracorriente con los vapores. Esta es la corriente de recirculado, muy importante para el control de la torre.

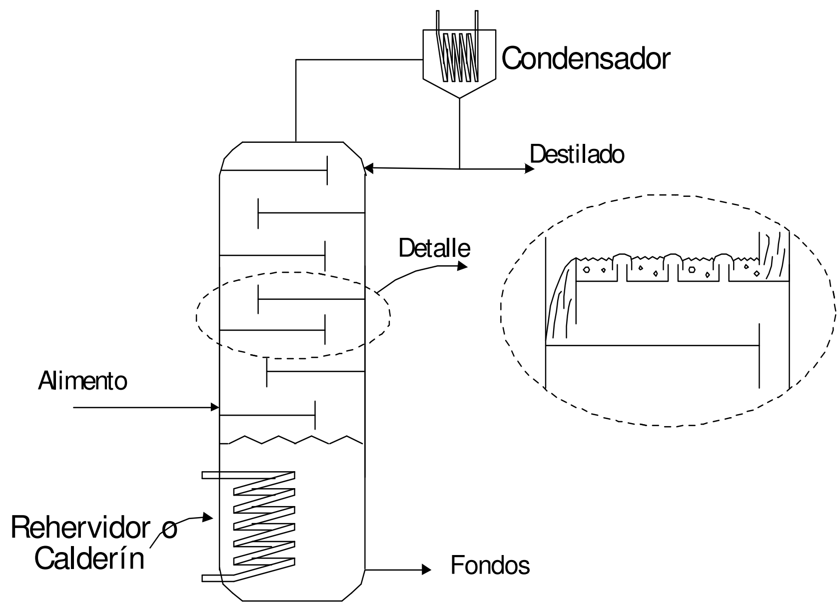


Figura 2.17: Torre de Destilación con detalle de estructura interna.

Capítulo 3

Principio General de Conservación, Ecuaciones de Balance y Algoritmo de Solución

En este capítulo se presenta el análisis de procesos desde el punto de vista estático. Este es un primer paso para el abordaje posterior de procesos en los cuales los balances de materia y de energía son necesarios para una caracterización total del proceso, al considerar también su comportamiento dinámico. Además, como se verá más adelante, en la mayoría de procesos los balances de materia y energía se acoplan, de modo que deben resolverse simultáneamente. La clave para el análisis del proceso es contar con un modelo de su comportamiento. En este sentido, la solución de los balances de materia y energía (estáticos o dinámicos) es en sí misma una excelente herramienta para el análisis. Desafortunadamente, la mayoría de textos que abordan el tema no valoran tal herramienta y se quedan en la mera solución de los balances estáticos para contestar a dos o tres preguntas puntales sobre el proceso. En este capítulo se inicia un rompimiento con esa tendencia, proponiendo un algoritmo secuencial, que sin recurrir a la "intuición" de quien realiza los balances, permite una formulación y solución eficiente del problema estático. Para ello se considera la representación matemática del proceso por medio de las ecuaciones de balance. De este modo, ese sistema matemático que se obtiene como representación del proceso, es susceptible de ser tratado con todas las herramientas matemáticas aplicables para su solución estática. Por su parte, la solución de los balances dinámicos (modelos dinámicos de proceso) requiere otras herramientas, que se esbozan en el capítulo 5.

Finalmente, debe decirse que la propuesta algorítmica presentada en este trabajo se apoya mucho en el conteo de grados de libertad que se presenta en [Reklaitis and Schneider, 1986]. Sin embargo, difiere en la manera de organizar la información (una Tabla de Análisis completa para todo el sistema), buscando mayor comprensión y sistematización de la solución de los balances, respetando la configuración matemática de dicha representación. Otra diferencia es que se evita el conteo directo de números "fríos" de grados de libertad como aparece en el trabajo original. Al contrario, se busca asociar tal conteo con las ecuaciones de balance, el análisis de la operación representada en cada sistema y las condiciones reales de operación del proceso. Un aspecto que debe quedar claro es que los grados de libertad se refieren a la definición completa y a la solución matemática de un sistema de ecuaciones (algebraicas en el caso de balances estáticos, algebraicas y diferenciales en el caso de balances dinámicos). Por lo tanto, y a pesar de su similitud con la regla de las fases

de Gibbs, los grados de libertad para un proceso no son grados de libertad termodinámicos sino matemáticos, que indican si el sistema de ecuaciones se puede resolver a partir de la información existente.

3.1. Principio General de Conservación y Ecuaciones de Balance

La conservación de cualquier ente balanceable en un sistema puede formularse de manera general como:

$$ENTRADA + GENERACIÓN - SALIDA - CONSUMO = ACUMULACIÓN$$

A partir de esta formulación general es posible plantear ecuaciones de balance de diversas propiedades características de un sistema. Particularmente para el tratamiento que se plantea en este trabajo, dicha formulación (principio) permite plantear la ecuación general de balance de materia y la ecuación general de balance de energía. Debe destacarse que los balances de materia pueden ser sobre la masa total que está entrando y saliendo de un sistema abierto (estos balances se denominan balances totales de masa), o sobre la masa o moles de un componente específico que está entrando o saliendo de un sistema abierto (tales balances se denominan balances parciales o por componente).

3.1.1. La Ecuación General de Balance de Materia

Partiendo del principio general de conservación, aplicado a la materia, se obtiene la siguiente formulación:

$$\left[\underset{Masa\ Moles}{Entrada}\right] + \left[\underset{Masa\ Moles}{Generación}\right] - \left[\underset{Masa\ Moles}{Salida}\right] - \left[\underset{Masa\ Moles}{Consumo}\right] = \left[\underset{Masa\ Moles}{Acumulación}\right]$$

la cual es la ecuación general de balance de materia, que puede expresarse en masa o en moles. Debe anotarse que cuando se establecen balances totales de materia sobre un sistema, los términos de generación y consumo son cero, puesto que se supone que no se presentan reacciónes nucleares que consuman o generen materia. Sin embargo, cuando se realizan balances parciales (por componente) si tiene sentido hablar de generación o consumo de "materia de una especie" particular, por ejemplo por reacción química, caso en el cual los balances se realizan en unidades molares.

Concepto de Interacción Másica en un Proceso

Al momento de abordar el análisis de cualquier proceso por medio de los balances de masa, es indispensable caracterizar los equipos o sistemas participantes del proceso de acuerdo con la interacción de materia que en ellos se presenta. De este modo es posible hallar con certeza el número de balances de materia independientes que pueden formularse para el equipo o sistema. Se dice que en un sistema se presenta interacción másica siempre que al menos una de sus corrientes (de entrada o de salida) tenga concentraciones diferentes a las demás. Después de analizar la interacción másica en el sistema es posible decir que: "*Si existe interacción másica el número de balances independientes*

de materia en el sistema es igual al número de sustancias que participan del mismo. Si no existe interacción másica, sólo es posible plantear un balance independiente de materia: El Total".

Las sustancias a las que hace mención la anterior regla pueden ser componentes puros o mezclas que preserven sus características al pasar por el sistema, como ocurre, por ejemplo, con el aire (mezcla en proporción molar 21 % O_2, 79 % N_2) que interviene en un secador de sólidos. En este caso, el aire mantiene su integridad como si fuera un compuesto puro, pasando por el secador sin que la proporción de sus componentes sufra cambio. Caso contrario se presenta en un quemador al cual se alimenta aire pero se consume parte de su oxígeno en la combustión, con lo que cambia la proporción (O_2, N_2).

En ocasiones se puede caer en la confusión de considerar que en un punto de mezcla (típicamente un lugar en la tubería con dos entradas y una salida) como el mostrado en la Figura 3.1 a), no hay interaccion másica cuando las dos corrientes de entrada tienen la misma concentración. Con este razonamiento, sólo se planteará un balance válido: el total. Esto resulta peligroso en la solución del problema, puesto que cuando una de las dos corrientes de entrada cambie su concentración, la ecuación de balance estipulada en la solución no estará en capacidad de establecer el valor de la concentración de la corriente de salida. Esto debido a que se asumió que no existía interacción másica, como si fuera un punto en la tubería que permite la división de corrientes como en la Figura 3.1 b), en vez de un punto de mezcla. Esto obliga a considerar durante el planteamiento de las ecuaciones de balance a cada equipo con la complejidad propia, sin hacer ninguna clase de simplificaciones que puedan tornar el problema irresoluble o erróneo cuando la condición que nos indujo a la simplificación desaparece.

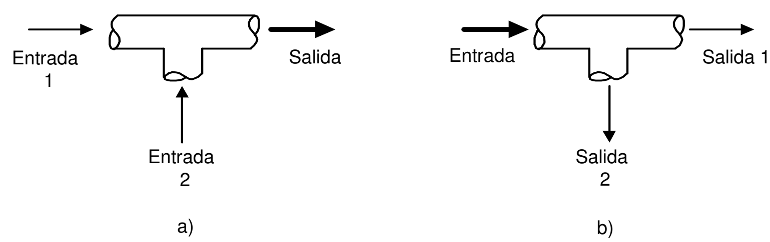


Figura 3.1: Mezclador simple de corrientes a) comparado con un divisor de flujo b).

3.1.2. La Ecuación General de Balance de Energía

Nuevamente se parte del principio general de conservación, ahora aplicado a la energía, para obtener:

$$\left[\underset{Energía}{Entrada}\right] + \left[\underset{Energía}{Generación}\right] - \left[\underset{Energía}{Salida}\right] - \left[\underset{Energía}{Consumo}\right] = \left[\underset{Energía}{Acumulación}\right]$$

la cual es la ecuación general de balance de energía. Debe aclararse que en esta formulación, la generación y consumo de energía se refieren a aquellas cantidades de energía que se liberan o absorben como calor durante las reacciones químicas y durante la formación de soluciones. En el caso de sistemas sin reacción química o calor de solución nulo, tales términos son cero, mientras que en sistemas reactivos o con formación de soluciones se deben evaluar por medio de los calores de

reacción de todas las reacciones que toman lugar en el sistema o de los calores de solución. Aunque las formas de energía que participan en un sistema son de diversa índole: cinética (E_c), potencial (E_p), interna (U), mecánica (E_m), magnética, etc., en el tratamiento que se hace en este trabajo se consideran despreciables los efectos de E_c y E_p. Por su parte, la energía mecánica es susceptible de ser inventariada por medio de un balance de E_m para sistemas abiertos en los que el trabajo de eje (bombeo o impulsión del fluido) es importante[1]. Adicionalmente, se supone que todos los efectos de campos (eléctricos, magnéticos, centrífugos, gravitatorios, etc.) están compensados o son poco importantes en el proceso. Por lo tanto, el único término de acumulación de energía estará asociado con la naturaleza misma de la sustancia que está contenida en el sistema: la Energía Interna (U). Recuérdese que cuando el sistema está operando en estado estacionario, dicha acumulación es cero, pero cuando se considera el estado dinámico es importante el término de acumulación $\frac{dU}{dt}$, parte diferencial de la ecuación.

La ecuación de balance de energía tiene un tratamiento diferente cuando se aplica a un sistema cerrado que cuando se aplica a un sistema abierto. Aunque en ambos casos el término de acumulación se formula como el cambio de energía interna con el tiempo $\frac{dU}{dt}$, los flujos energéticos asociados con el flujo de materia entrando y saliendo en el sistema resultan indispensables para un inventario total de energía en sistemas abiertos. En cambio, en el sistema cerrado, sólo los flujos energéticos de Calor ($\frac{dQ}{dt}$) y Trabajo ($\frac{dW}{dt}$) modifican dicho $\frac{dU}{dt}$. Los mencionados flujos de energía en el caso de sistemas abiertos están directamente asociados con la energía interna por unidad de materia transportada ($\widehat{U}_i$) y con la energía necesaria para fluir hacia o desde el sistema ($P_i\widehat{V}$) por unidad de sustancia. Esta suma de términos no es más que la definición de la Entalpía específica de una sustancia: $\widehat{H}_i = \widehat{U}_i + P_i\widehat{V}$, en la cual para la sustancia i se tiene: $\widehat{H}_i$ [=] $\frac{kJ}{kg}$ es su Entalpía específica, $\widehat{U}_i$ [=] $\frac{kJ}{kg}$ es su energía interna específica, P_i [=] $\frac{N}{m^2}$ es la presión de la corriente que transporta la sustancia i, y $\widehat{V}$ [=] $\frac{m^3}{kg}$ es el volumen específico de la sustancia que entra o sale del sistema. Antes de formular de manera particular para sistemas abiertos o cerrados el balance de energía, es necesario fijar una convención de signos para los flujos energéticos de Calor ($\frac{dQ}{dt}$) y Trabajo ($\frac{dW}{dt}$). En adelante se asumirá que el flujo de energía como Calor ($\frac{dQ}{dt}$) es positivo siempre que esté *entrando* al sistema, mientras que se asumirá que el flujo de energía como trabajo ($\frac{dW}{dt}$) es positivo siempre que esté *saliendo* del sistema. En símbolos nuestra convención será:

$$\frac{dQ}{dt} > 0 \text{ siempre que entre calor al sistema desde los alrededores.}$$
$$\frac{dW}{dt} > 0 \text{ siempre que el sistema realice trabajo sobre los alrededores.}$$

Es posible en este punto plantear los balances de energía para sistemas cerrados y abiertos. Debe resaltarse la diferencia entre un equipo térmicamente aislado, (proceso adiabático), y un equipo también térmicamente aislado pero en el cual existe un flujo calórico por intercambio con otro fluido, lo que altera la condición adiabática del sistema total. Esto puede prestarse a confusiones como por ejemplo, si un intercambiador de calor como el de la Figura 3.2, en el cual el fluido de proceso está intercambiando calor con un fluido de servicio, es o no es un sistema adiabático. Obviamente el sistema es adiabático con los alrededores sí y sólo sí se considera perfectamente aislado (no hay pérdida de calor con el ambiente), pero como sistema que se divide en dos subsistemas, existe

[1]En este caso, se utilizan el Balance de Energía Mecánica (BEM) comunmente formulado en textos de Dinámica de Fluidos.

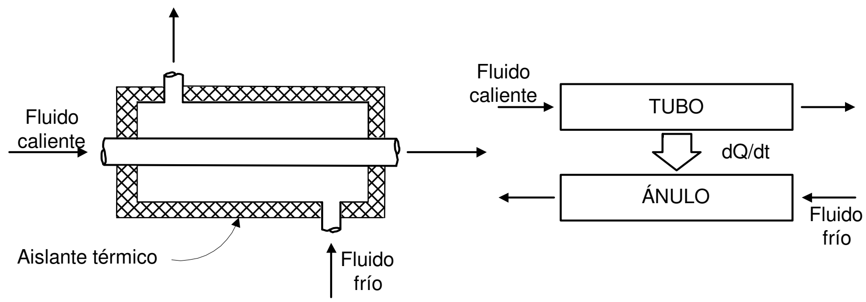


Figura 3.2: Intercambiador de calor térmicamente aislado y su diagrama de bloques.

un intercambio neto entre el fluido caliente y el fluido frío. Por lo tanto, el $\frac{dQ}{dt}$ del sistema total (considerado siempre con los alrededores) es igual a cero. Pero cuando se toma cada uno de los dos subsistemas existentes (fluido caliente y fluido frío), existe un $\frac{dQ}{dt}$ en cada uno de ellos, de igual magnitud pero sentido contrario (por la convención seguida en este trabajo, $\frac{dQ}{dt}$ positivo para el fluido frío, $\frac{dQ}{dt}$ negativo para el fluido caliente).

Balance de Energía en un Sistema Cerrado

Un sistema cerrado es al que ni entra ni sale materia, aunque puede entrar o salir energía. El balance de energía para tales sistemas se formula, de acuerdo con la convención de signos establecida previamente y considerando que los únicos efectos apreciables de acumulación se manifiestan en los cambios de energía interna, como:

$$\frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} = \frac{dU}{dt}$$

A nivel de plantas continuas de procesos, tales sistemas son poco frecuentes, por lo que en este texto no se profundiza en su análisis. Sin embargo, como los sistemas cerrados son la representación directa de los procesos por lotes (batch), se recomienda al lector interesado la consulta de textos sobre diseño de reactores y procesos por lotes para ver allí la aplicación directa de balances de materia y energía a dichos procesos [Levenspiel, 1962]. La otra familia son los procesos por lotes alimentados (*Fed-batch*) y los procesos por lotes con extracción-recirculación. Esta familia se asimila, para su tratamiento, a un sistema abierto.

Balance de Energía en un Sistema Abierto

A diferencia del sistema cerrado, en un sistema abierto fluye materia entre sus entradas y salidas. Adicionalmente, puede existir flujo de energía. Para este tipo de sistemas, sin considerar reacción química, el balance de energía se formula como:

$$\frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} + \sum_{i=Entradas} \dot{m}_i \widehat{H}_i - \sum_{j=salidas} \dot{m}_j \widehat{H}_j = \frac{dU}{dt}$$

donde los flujos $\overset{\bullet}{m}_i$, $\overset{\bullet}{m}_j$ se expresan en términos de masa por unidad de tiempo y se utilizan entalpías específicas másicas $\widehat{H}_i$, $\widehat{H}_j$. Una manera alternativa puede formularse utilizando flujos molares $\overset{\bullet}{n}_i$, $\overset{\bullet}{n}_j$ y entalpías específicas molares $\overline{H}_i$, $\overline{H}_j$:

$$\frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} + \sum_{i=Entradas} \overset{\bullet}{n}_i \overline{H_i} - \sum_{j=Salidas} \overset{\bullet}{n}_j \overline{H_j} = \frac{dU}{dt}$$

Concepto de Interacción Energética en un Proceso

De igual modo que con la materia, la interacción energética en un equipo o proceso existe siempre que por lo menos una corriente presente una temperatura diferente a las demás, exista interacción másica, se presente un cambio de fase o exista un flujo neto de energía entre los alrededores y el sistema, bien sea como trabajo o como calor. Bajo tales circunstancias se dice que el balance de energía en dicho sistema es una ecuación que brinda información en la solución de los balances del sistema. En cambio, cuando no existe interacción energética, la formulación del balance de energía del sistema no aporta información puesto que conduce a la igualdad $0 = 0$. Los flujos de energía en un proceso aparecen bajo determinadas circunstancias, totalmente caracterizables. Esto permite una clasificación de las posibles interacciones energéticas en un proceso, y por lo tanto su cuantificación de manera muy precisa. Tales interacciones son: calentamiento-enfriamiento sin cambio de fase, cambios de fase, disolución-concentración y finalmente reacción química. Cada uno de estos temas se amplian más adelante, cuando se aborde la aplicación de los balances como herramienta de análisis. Cabe en este punto formular y resolver las siguientes preguntas cortas, a manera de ambientación al tema:

¿Cuáles son las verdaderas incógnitas del balance de energía y de qué dependen estrictamente? Son las entalpías de las corrientes, el calor recibido o entregado y el trabajo producido o recibido.

¿De qué dependen estas incógnitas del balance de energía? Las entalpías dependen de las temperaturas T, las presiones P y las fases π ó las concentraciones C_i a las que se encuentren las corrientes de entrada y salida. En el caso del trabajo también depende del tipo de sistema que se analiza: paredes móviles implica trabajo de expansión-compresión; paredes fijas implica trabajo de eje.

¿Por qué se utilizan como grupo mínimo (o por defecto) las temperaturas como incógnitas en el balance de energía? Debido a que las ecuaciones y tablas de entalpías y capacidades caloríficas se encuentran en función de las temperaturas. Además, con las temperaturas se constituye un grupo mínimo simplificado de variables T, P y fase (π). Finalmente, cuando se termina la expansión de la ecuación de balance de energía (en términos de C_p), siempre queda una expresión que sólo contiene como incógnita la temperatura T, como se ilustra en detalle en el Capítulo 5.

¿Qué podría usarse en el balance de Energía como base de cálculo? Se pueden usar un calor transferido $\frac{dQ}{dt}$, un trabajo transferido $\frac{dW}{dt}$ y las entalpías de los componentes en una corriente.

Un comentario adicional

A propósito de los conceptos generales sobre balances de materia y energía, con énfasis en el significado de las interacciones másicas y energéticas en un proceso, vale la pena transcribir aquí textualmente apartes de la introducción del Capítulo 2 de [Husain,1986]: “Entre las tareas más tediosas y repetitivas en el diseño de procesos está el cálculo de los balances de materia y energía.

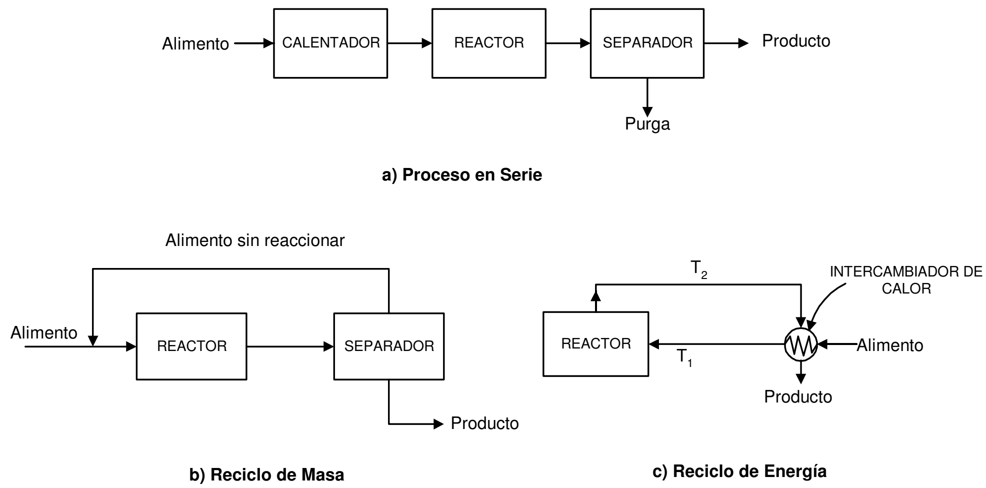


Figura 3.3: Procesos en Serie y con Reciclo.

Durante las etapas iniciales del diseño, tanto de un proceso nuevo como de uno existente, los balances de materia pueden resultar suficientes. En ese estado del diseño, las especificaciones pueden ajustarse desde datos de planta si esta ya existe, o desde la experiencia de los ingenieros si se está desarrollando un proceso nuevo. Sin embargo, en etapas posteriores del diseño, los balances de materia y energía deben calcularse de manera conjunta, usando otras ecuaciones que describan los equilibrios, cinéticas, relaciones PVT, etc. Todas estas ecuaciones son fuertemente no lineales. Adicionalmente, en el caso más simple (si el proceso tiene una configuración secuencial como la mostrada en la Figura 3.3 a), resulta fácil proceder desde las corrientes de alimentación hasta las de producto, mediante cálculos secuenciales. Desafortunadamente, la mayoría de plantas químicas tienen configuración compleja, incluyendo corrientes de reciclo de materia como se ve en la Figura 3.3 b), o reciclo de energía como el mostrado en la parte c) de la misma Figura o incluso ambos reciclos. En estos casos, para proceder con los cálculos de los balances de materia y energía, es necesaria la descomposición del proceso en subsistemas."

3.1.3. El Proceso como un Sistema Matemático

Una de las representaciones más convencionales y populares de un sistema son las ecuaciones. Dichas formulaciones matemáticas pueden ir desde ecuaciones algebraicas hasta ecuaciones diferenciales parciales, pasando por las conocidas ecuaciones diferenciales ordinarias y las ecuaciones en diferencias (versión discreta de las diferenciales). En el caso particular de los balances de materia y energía, las ecuaciones algebraicas (y las diferenciales cuando el balance es en estado transitorio o existen variaciones espaciales), constituyen la descripción más corriente. Por lo general, no basta con una sola ecuación para formular los balances en un sistema, lo que implica la existencia de sistemas de ecuaciones. La solución de un sistema de ecuaciones depende del tipo de ecuaciones que lo conforman. En la primera parte de este trabajo se discutirá solamente sobre la solución de sistemas algebraicos de ecuaciones, lineales o no lineales, sin considerar para nada la existencia de ecuaciones diferenciales dentro del sistema. Sin importar la naturaleza lineal o no lineal de las ecuaciones que forman un sistema, existen varios métodos para proceder a su solución. Los más convencionales son los de sustitución y eliminación, tradicionales del álgebra, pero existe también

una buena cantidad de métodos numéricos que encuentran el vector solución de tales sistemas de ecuaciones. Puesto que no es este un texto sobre álgebra ni métodos numéricos, se remite al lector interesado en tales tópicos a la amplia literatura existente al respecto.

Cuando se plantean los balances de materia y energía para un proceso, lo que se obtiene es un sistema de ecuaciones algebraicas que representa las relaciones estáticas o un sistema de ecuaciones diferenciales que representan las relaciones dinámicas o espaciales del proceso, en términos de interacciones másicas o energéticas. Dicho sistema de ecuaciones al ser solucionado entrega:

1. Los valores puntuales (de estado estacionario) de los flujos (másicos y energéticos), las concentraciones y las temperaturas (ocasionalmente la presión) en el proceso.
2. Las funciones temporales (de estado no estacionario) de los flujos (másicos y energéticos), las concentraciones y las temperaturas (ocasionalmente la presión) en el proceso.

La facilidad de solución de tal sistema no sólo depende de su tamaño (número de ecuaciones independientes), sino del carácter lineal o no lineal de las ecuaciones. Puede decirse de manera general que si todas las ecuaciones son lineales y algebraicas (estado estacionario) el sistema tiene solución simple, mientras que si aparecen ecuaciones diferenciales, la solución empieza a volverse más laboriosa. Finalmente, si aparecieran ecuaciones diferenciales parciales (aquellas donde además del tiempo, existe variación espacial), la solución es un poco más complicada.

Sistemas Lineales y Sistemas No Lineales de Ecuaciones de Balance

Aparece un sistema lineal de ecuaciones cuando ninguna de las ecuaciones de balance contiene términos no lineales (exponentes, productos o cocientes de incógnitas, etc.). En el caso de sistemas algebraicos lineales, la solución es simple aplicando la forma estandar: $\mathbf{b} = \mathbf{A}\mathbf{x}$, para el sistema de ecuaciones, donde $\mathbf{b}$ es el vector de términos independientes, $\mathbf{A}$ es la matriz de coeficientes de las incógnitas y $\mathbf{x}$ es el vector de incógnitas. La solución de este sistema es la conocida relación matricial $\mathbf{x} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{b}$, con $\mathbf{A}^{-1}$ la inversa de la matriz de coeficientes del sistema. De otro lado, aparecen sistemas no lineales de ecuaciones cuando alguna de las ecuaciones del sistema contiene uno o más términos no lineales. En los balances de materia y energía de un proceso, una no linealidad típica es la que está asociada con productos de variables como flujos por concentraciones, aunque también las expresiones para calcular entalpías en función de la temperatura introducen no linealidades fuertes. En el primer caso, una solución simple consiste en la declaración de nuevas variables que convierten al sistema original en uno lineal.

Vector Solución de un Balance

Los datos que finalmente se buscan por medio de un balance sobre un sistema son los valores de los flujos de materia y energía entre los alrededores y el sistema y entre subsistemas internos al sistema mismo, así como las concentraciones y temperaturas (ocasionalmente presiones) en todas las corrientes del sistema. Estos valores se pueden agrupar en un vector denominado vector solución del balance $\mathbf{v}$. Este vector se escribe en el mismo orden asignado a las corrientes en el diagrama de flujo, empezando por los valores de los flujos de materia, luego continuando con los flujos energéticos (calóricos y de trabajo), después se sitúan las concentraciones de las corrientes y finalmente se

escriben las temperaturas de las corrientes. Por ejemplo, si se ha planteado el problema en términos de flujos másicos, el vector se verá como:

$$\begin{aligned}\mathbf{v} \;=\; & [\overset{\bullet}{m}_1,\overset{\bullet}{m}_{2,...,}\overset{\bullet}{m}_m, \frac{dQ}{dt}\mid_1, \frac{dQ}{dt}\mid_2, ..., \frac{dQ}{dt}\mid_n, \frac{dW}{dt}\mid_1, \frac{dW}{dt}\mid_2, ..., \frac{dW}{dt}\mid_n, \\ & w_{1,1}, w_{1,2}, ..., w_{a,b}, T_1, T_2, ..., T_m]\end{aligned}$$

3.1.4. Homogeneidad de los Balances Respecto a los Flujos

Si los valores de flujos (másicos y energéticos, que son propiedades extensivas) del vector solución de un balance de materia y energía en un sistema, se multiplican por un escalar positivo ($k \in R^+$), los nuevos valores de los flujos también son solución del balances de materia y energía. Este resultado no es válido para las concentraciones y temperaturas (propiedades intensivas) de las corrientes en el sistema. Al multiplicador escalar k se le denomina factor de normalización del sistema a una base de cálculo arbitraria y amigable para la solución. Por ejemplo, sea un sistema 2×2 que representa los balances de masa y energía en un proceso, con x, y, z flujos másicos y energéticos:

$$\begin{aligned} p_1 * x + p_2 * y &= p_3 * z \\ s_1 * x + s_2 * y &= s_3 * z \end{aligned}$$

Dado un valor para el flujo z, el cual se usará como base de cálculo durante la solución del balance (B.C.=$z = z_{Dato}$), se encuentra que la solución del sistema es el vector $[x_{sol}, y_{sol}, z_{Dato}]$. Por el principio de homogeneidad de las ecuaciones de balance, se cumple que $\forall k \in R^+$, el vector $[kx_{sol}, ky_{sol}, kz_{Dato}]$ sigue siendo solución de los balances, siempre que las temperaturas y concentraciones se mantengan inalteradas. Esta última condición, estipulada para la aplicación del principio de homogeneidad, indica que el punto de operación en el equipo o proceso no se altera. Dicho supuesto, aunque restrictivo, permite un primer análisis del proceso sin demasiada carga computacional usando los balances de materia y energía en estado estacionario. Sin embargo, debe recordarse que concentraciones y temperaturas de las corrientes en un proceso (la parte no homogénea de los balances y por tanto no escalable como los flujos), son una característica propia de la función del proceso, directamente asociadas con sus condiciones de operación y diseño. En consecuencia, nada puede decirse sobre el efecto del aumento o disminución de los flujos de materia y energía sobre el los valores de concentraciones y temperaturas del punto de operación, si no se tiene conocimiento de las relaciones de operación y diseño del proceso. Por ejemplo, un filtro para jugo de frutas con 0,45 m^2 de área de medio filtrante, cuyo diseño se hizo para operar con un caudal de jugo de entrada de 2,5 l/min, podrá a lo sumo operar bien hasta el caudal máximo de diseño: 3,5 l/min. A partir de ese valor, ya su comportamiento como filtro no puede garantizarse, puesto que el caudal a filtrar excede la capacidad del medio filtrante. Por lo tanto, así el balance permita aumentar el caudal de entrada al filtro hasta un caudal tan grande como el que nosotros deseemos, preservando por homogenidad matemática la solución de los balances, si no se modifican las condiciones del equipo (rediseño) no habrá una verdadera operación como filtro a las nuevas condiciones.

Se concluye que la modificación de la parte no homogénea del vector solución de un balance está fuera del alcance del análisis desde los balances de materia y energía en estado estacionario, debiendo recurrirse a la solución del modelo en estado transitorio del proceso en cuestión. Además, se hace

evidente que el principio de homogeneidad se utiliza en la solución de los balances de materia y energía de un sistema, como una herramienta matemática que facilita los cálculos, al permitirnos ubicar un valor de una variable del proceso arbitrariamente. A esta variable se le denomina Base de Cálculo (BC) y por lo general se escoge igual a 1, 100 o 1000, de modo que los cálculos de fracciones o porcentajes sean inmediatos.

3.2. Análisis de Procesos sin Reacción Química

Existen un buen número de procesos en los cuales sólo se realizan transformaciones físicas de la materia, sin que ocurra ningún cambio químico en las sustancias que se procesan. Ejemplos de tales procesos son las operaciones unitarias: calentamiento, evaporación de sustancias puras, filtración, secado, cristalización, destilación, entre otras. En esta parte se aborda el análisis de tales procesos sin reacomodos atómicos o moleculares (reacción química), utilizando balances de materia y energía en estado estacionario. En capítulos posteriores, se hará el mismo tratamiento pero utilizando balances en estado transitorio o no estacionario, lo que produce las estructuras básicas para cualquier modelo de base fenomenológica de un proceso. De este modo, se procede a lo largo del texto con un método agregativo, en el cual se irán complicando cada vez más los problemas, pero también se irá incrementando la caja de herramientas disponibles para abordar tales problemas.

3.2.1. Un Algoritmo Secuencial de Solución

Es evidente, desde la teoría de sistemas, que los balances de materia y energía en un proceso pueden solucionarse siguiendo una secuencia de pasos conocida y clara (por ejemplo como lo hacen las computadoras). Por lo tanto, resulta prioritario iniciar aquí la construcción de tal algoritmo de análisis y solución, el cual se irá adicionando en apartados posteriores, con el fin de terminar con un algoritmo general que permita el análisis estático o dinámico de cualquier proceso. Aunque, como se presenta a continuación, tal algoritmo puede resultar demasiado detallado y plagado de observaciones y sugerencias obvias, más vale hacerlas explícitas y no suponer que son tan evidentes para cualquiera, que se dejan implícitas y a cargo de quien realiza el análisis. Los pasos del algoritmo son (una aplicación se ve en el ejemplo 1 de la sección 4):

1. Entender el problema y realizar un Diagrama de flujo de Proceso (DP) claro, en el cual se consigne toda la información disponible sobre el proceso: flujos (másicos, molares, energéticos), concentraciones, temperaturas y otras relaciones de operación del proceso.

2. Realizar un Diagrama de Flujo en bloques (DF) rotulando los equipos que intervienen y las operaciones que ocurren en el proceso. Transcribir al DF todos los datos (corrientes, temperaturas, concentraciones, etc.) del DP, unificando unidades y sistemas de medida. Numerar y nombrar las corrientes y de ser necesario los equipos y las sustancias químicas que intervengan, aunque para equipos y sustancias, es muy común utilizar directamente sus nombres o las abreviaturas de éstos.

3. Trazar y rotular sobre el DF los posibles Sistemas de Proceso (S_i) a analizar. Se sugiere trazar por los menos un Sistema de Proceso por equipo u operación unitaria y un sistema que cubra el proceso total. Si se detectan sistemas que no tienen interacción másica, se deben transcribir

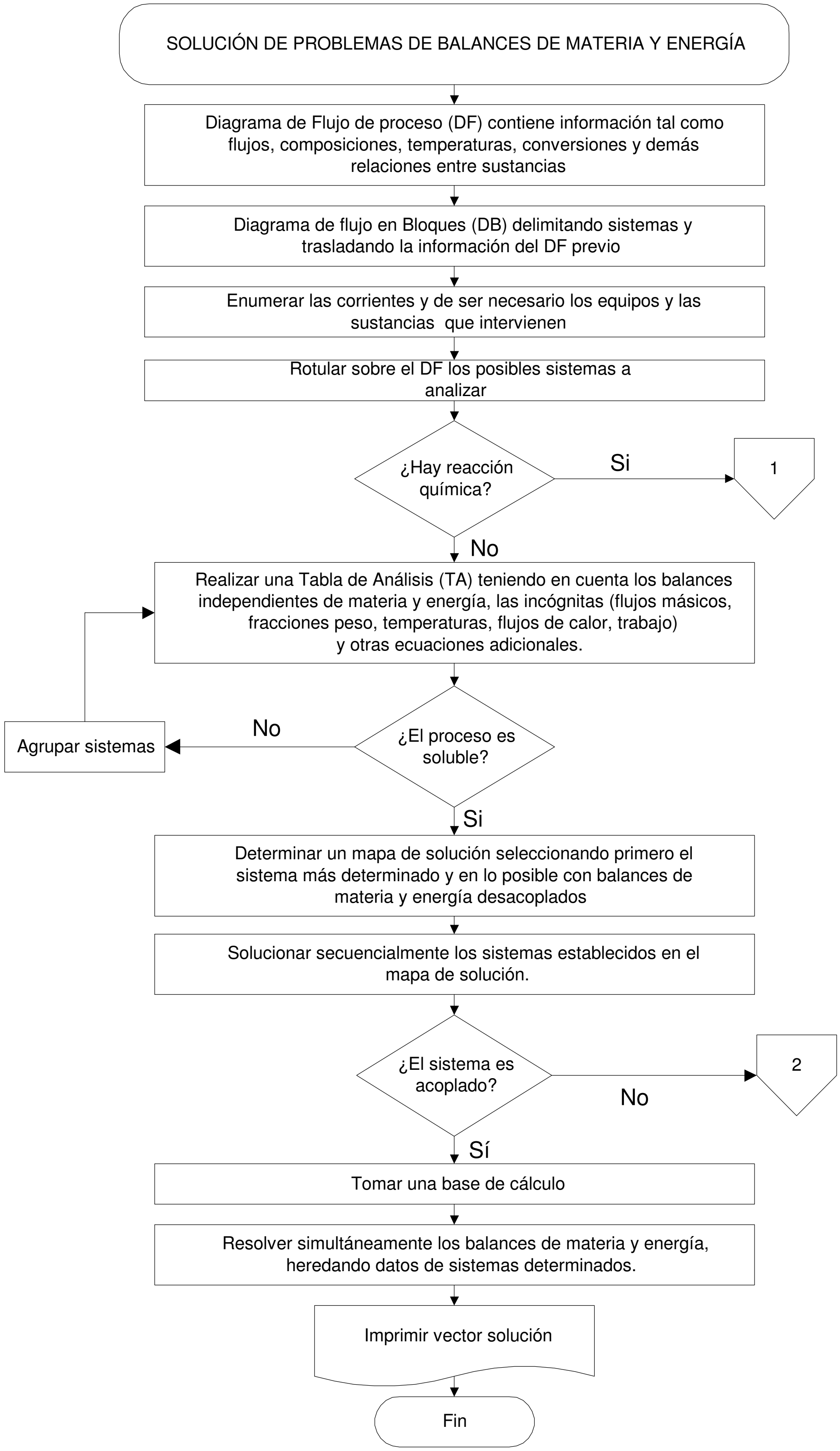
directamente al DF las concentraciones iguales de todas las corrientes. Del mismo modo debe procederse con los sistemas que no tienen interacción energética.

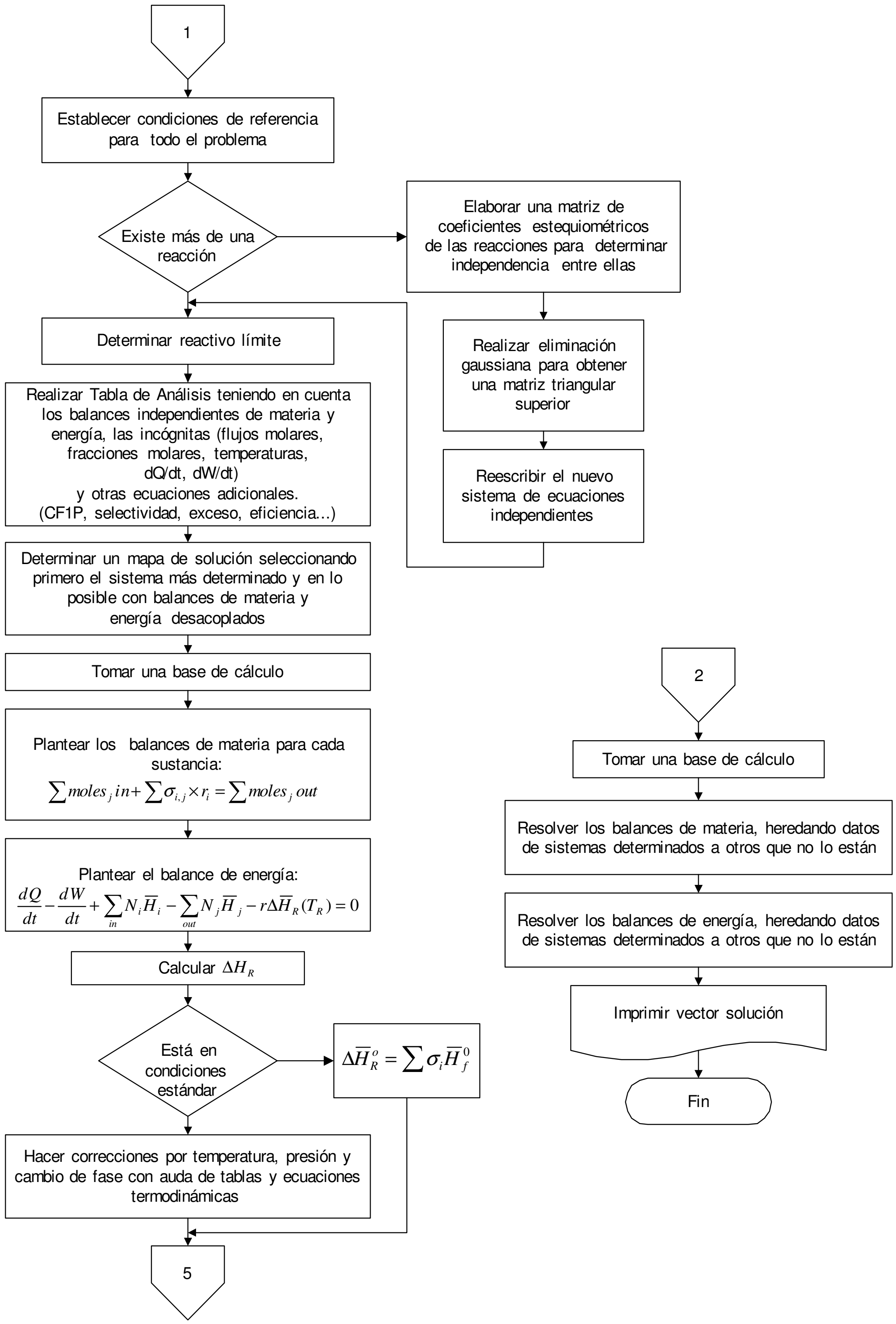
4. Completar una Tabla de Análisis (TA) que contenga cada uno de los S_i trazados. En esta TA se consignará la siguiente información para cada sistema: Rótulo o nombre del sistema S_i, nombrar las posibles ecuaciones de balance (de materia y energía) a plantear, número de tales ecuaciones independientes disponibles, tipo de otras ecuaciones adicionales (equilibrio, relaciones de operación, condiciones de operación, etc) a plantear, número de otras ecuaciones independientes disponibles, nombre de las variables-incógnitas, número de variables-incógnitas, comentario sobre la solución del sistema de ecuaciones resultante. Como ya se dijo, en los sistemas S_i sin interacción másica todas las concentraciones se nomenclan y llaman igual que la concentración de la corriente de entrada. Esto evita confusiones y variables artificiales a la hora de plantear la TA.

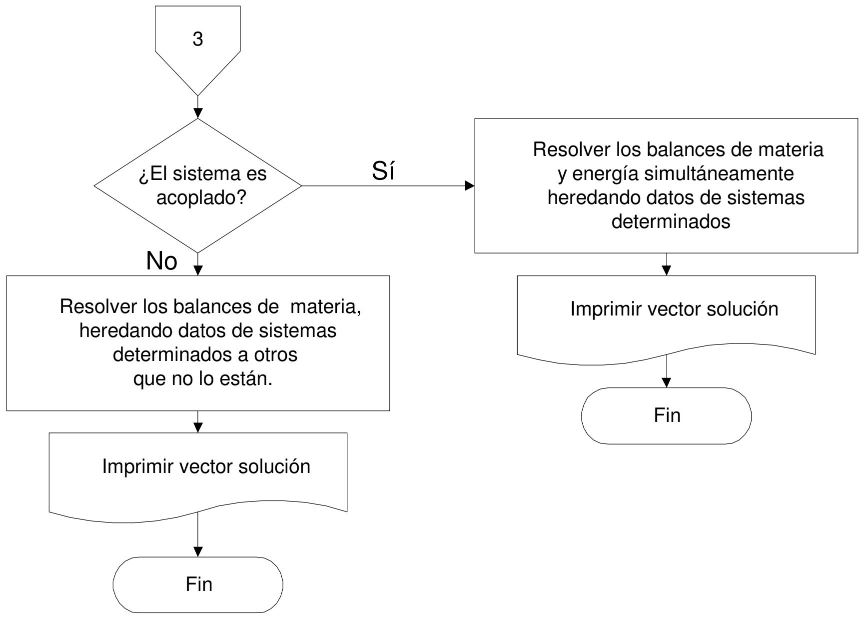
5. A partir de la TA determinar un mapa de solución de los balances, seleccionando primero uno de los S_i que tenga sólo un grado de libertad (los más determinados, que resultan solubles usando una Base de Cálculo (BC)), y en lo posible con balances desacoplados de materia y energía. Siempre incluir dentro del mapa un sistema que permita comprobar los resultados obtenidos. Esto es posible puesto que debe resultar siempre, ya con los $(n-1)$ balances resueltos, que el sistema restante es dependiente de los demás.

6. Solucionar secuencialmente los sistemas establecidos para el proceso, en el orden determinado en el mapa de solución y explicitar el vector solución. De ser necesario aprovechar la homogeneidad de los balances de materia y energía respecto a los flujos (másicos y energéticos) para llevar el vector solución al valor pedido en el planteamiento del problema.

A continuación se presenta tal algoritmo en forma de diagrama de flujo, aunque su explicación detallada se irá dando a lo largo de los capítulos siguientes. Se invita al lector a familiarizarse con este diagrama de flujo, de modo que su entendimiento vaya siendo mayor a medida que avanza en la lectura y trabajo con este texto.


SOLUCIÓN DE PROBLEMAS DE BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA
Diagrama de Flujo de proceso (DF) contiene información tal como flujos, composiciones, temperaturas, conversiones y demás relaciones entre sustancias
Diagrama de flujo en Bloques (DB) delimitando sistemas y trasladando la información del DF previo
Enumerar las corrientes y de ser necesario los equipos y las sustancias que intervienen
Rotular sobre el DF los posibles sistemas a analizar
¿Hay reacción química?
Si
1
No
Realizar una Tabla de Análisis (TA) teniendo en cuenta los balances independientes de materia y energía, las incógnitas (flujos másicos, fracciones peso, temperaturas, flujos de calor, trabajo) y otras ecuaciones adicionales.
Agrupar sistemas
No
¿El proceso es soluble?
Si
Determinar un mapa de solución seleccionando primero el sistema más determinado y en lo posible con balances de materia y energía desacoplados
Solucionar secuencialmente los sistemas establecidos en el mapa de solución.
¿El sistema es acoplado?
2
No
Sí
Tomar una base de cálculo
Resolver simultáneamente los balances de materia y energía, heredando datos de sistemas determinados.
Imprimir vector solución
Fin


1
Establecer condiciones de referencia para todo el problema
Existe más de una reacción
Elaborar una matriz de coeficientes estequiométricos de las reacciones para determinar independencia entre ellas
Realizar eliminación gaussiana para obtener una matriz triangular superior
Reescribir el nuevo sistema de ecuaciones independientes
Determinar reactivo límite
Realizar Tabla de Análisis teniendo en cuenta los balances independientes de materia y energía, las incógnitas (flujos molares, fracciones molares, temperaturas, dQ/dt, dW/dt) y otras ecuaciones adicionales. (CF1P, selectividad, exceso, eficiencia...)
Determinar un mapa de solución seleccionando primero el sistema más determinado y en lo posible con balances de materia y energía desacoplados
Tomar una base de cálculo
Plantear los balances de materia para cada sustancia:
$\sum moles_j in + \sum \sigma_{i,j} \times r_i = \sum moles_j out$
Plantear el balance de energía:
$\frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} + \sum_{in} N_i \overline{H}_i - \sum_{out} N_j \overline{H}_j - r\Delta\overline{H}_R(T_R) = 0$
Calcular ΔH_R
Está en condiciones estándar
$\Delta\overline{H}_R^o = \sum \sigma_i \overline{H}_f^0$
Hacer correcciones por temperatura, presión y cambio de fase con auda de tablas y ecuaciones termodinámicas
5
2
Tomar una base de cálculo
Resolver los balances de materia, heredando datos de sistemas determinados a otros que no lo están
Resolver los balances de energía, heredando datos de sistemas determinados a otros que no lo están
Imprimir vector solución
Fin



Dos aspectos deben resaltarse del anterior procedimiento. El primero es sobre la información que puede usarse en la parte de Otras Ecuaciones de la TA. El segundo, es sobre el concepto de acoplamiento de los balances de materia y energía, ya mencionado. Veamos comentarios al respecto.

Otras Ecuaciones en la Tabla de Análisis (TA).

Con relación a qué información puede usarse como "*Otras Ecuaciones*", debe mencionarse que es el tópico que mayor confusión presenta para quien se acerca al tema cuando enfrenta el planteamiento y solución de un balance de materia y energía. Por lo tanto, en lo que sigue se dan algunas ideas generales sobre el tipo de información que puede usarse como *Otras Ecuaciones* (diferentes a balances de materia y energía) en la Tabla de Análisis. Lo más importante es comprender que tales ecuaciones representan relaciones que no surgen de un balance de materia o energía, puesto que no indican ningún balance. Por lo tanto, son de dos tipos: alusivas al equilibrio y alusivas a la operación del proceso. Sin pretender mencionar todos los casos de cada uno de estos tipos de ecuaciones, a continuación se dan algunos ejemplos.

A. Relaciones de equilibrio. Pueden ser de equilibrio de fases (equilibrio físico) o de equilibrio químico (cuando existe reacción química). Normalmente, estas relaciones brindan una ecuación adicional, pero en ocasiones pueden brindar más de una ecuación adicional (todas independientes):

*Si se tiene una sustancia pura, la única información útil como *Otra Ecuación* es su temperatura, siempre que se conozca su estado de saturación. Si la sustancia está no saturada, se debe conocer además el grado de subenfriamiento o recalentamiento para acceder a una información útil por medio de otra condición termodinámica como la presión.

*Si se tiene una mezcla de varios componentes y una sola fase, la información útil puede ser la temperatura de saturación o la concentración de saturación, dada su presión. Si adicionalmente, el equipo donde está la mezcla permite el contacto entre las dos fases, aparece una segunda relación (totalmente independiente de la anterior) para la otra fase existente en el equipo. Es así como al conocer la temperatura y presión en un evaporador, es posible disponer de una ecuación adicional

que brinda la composición en la fase vapor y si el equilibrio está garantizado, también se puede contar con la composición en el líquido residual en el evaporador.

B. Relaciones de operación. Dan condiciones de operación del punto de Estado Estacionario actual del proceso, bien sea como flujos másicos o flujos energéticos en varios lugares (corrientes o equipos) del proceso. Es común expresar proporciones entre flujos másicos (a es a b como un $Número$ es a otro $Número$ ó $\frac{a}{b} = \frac{\#1}{\#2}$), entre flujos energético ($\frac{dQ}{dt}_{EquipoA} : \frac{dQ}{dt}_{EquipoB}$ como $\#_1 : \#_2$), entre flujos energéticos y másicos ($\frac{dQ}{dt}_{EquipoA} : a$ como $\#_1 : \#_2$). Nótese que las concentraciones de las corrientes son también relaciones de operación válidas, pero no explícitamente usadas como *Otras Ecuaciones*. En cambio, es frecuente que las concentraciones se obtengan a partir de *Otras Ecuaciones* provenientes de condiciones operativas como el porcentaje de recuperacion (o de pérdida) de una sustancia en una corriente, con relación a una corriente tomada como patrón (por ejemplo en torres de destilación cuando se da la fracción de sustancia A recuperada en el destilado con relación a la cantidad de A en el alimento). Es necesario en la TA incluir la calidad del vapor y su presión en los balances de energía para que puedan así determinarse con precisión los valores de entalpía de las corrientes.

Acoplamiento de los Balances en la Tabla de Análisis (TA).

Un concepto básico para el planteamiento de la solución de los balances de materia y energía en un proceso (sistema) es el de acoplamiento de los balances. Se dice que los balances de materia y energía en un proceso están acoplados cuando para obtener el vector solución del sistema, se deben resolver simultáneamente todas las ecuaciones de balance de materia y energía. En cambio, un sistema se dice desacoplado cuando es posible resolver primero el sistema de ecuaciones de balance de materia, y con los datos de flujos y concentraciones que resultan de resolver tal sistema de ecuaciones, se procede a resolver la ecuación del balance de energía. Como se puede apreciar rápidamente desde esta diferenciación, la facilidad de solución de los balances para un sistema es mayor cuando no existe acoplamiento entre los balances de materia y energía.

Frente al acoplamiento de los balances de materia y energía en la TA,tal situación se da cuando el balance de energía tiene una condición en apariencia redundante o sobredeterminado, por lo que le sobran ecuaciones que puede aportar a la solución del sistema total. Esto implica que están integrados los balances de materia y energía. Las posibilidades que se pueden presentar entre el balance de materia y el balance de energía en un sistema, permiten determinar el acoplamiento o no entre los dos tipos de balances. Dichas posibilidades (determinadas directamente de la TA), pueden ser:

1) Balance de materia soluble[2] con Base de Cálculo (BC) y balance de energía completamente determinado (excepto por los flujos másicos), entonces, resultan desacoplados pudiéndose solucionar primero el de masa y luego con los flujos y concentraciones, resolver el de energía a partir de la ecuación general de balance de energía. En algunas ocasiones, este tipo de sistema de ecuaciones debe resolverse con una base de cálculo en el balance de energía (por ejemplo un $\frac{dQ}{dt}$ dado), por lo tanto se deben acoplar los balances de masa y energía, así en la TA se haya determinado su carácter de desacoplamiento. Tal situación es frecuente cuando se van a resolver los balances en uno de los subsistemas (fluido caliente y fluido frío) en un sistema con intercambio calórico, si previamente

[2] La "solubilidad" de un balance hace referencia a que el sistema de ecuaciones que describe dicho balance tenga solución única.

ya se había resuelto el otro subsistema, dejando el $\frac{dQ}{dt}$ como dato a heredar en la solución del subsistema restante.

2) Balance de masa no soluble (dos grados de libertad) y balance de energía sobredeterminado por tener una ecuación más que las incógnitas, entonces, resultan acoplados, debiendo resolverse simultáneamente todas las ecuaciones resultantes de los balances de materia y la general del balance de energía.

3) Finalmente, mencionemos una condición especial, en la cual el balance de masa resulta soluble con base de cálculo y el balance de energía también resulta soluble con otra base de cálculo. Esta situación, en apariencia normal, indica sin embargo que el sistema no tiene solución directa y debe resolverse mediante parametrizaciones, usando una de las dos bases de cálculo como parámetro y fijando la otra como la verdadera base de cálculo para la solución del problema. En este caso, bajo la solución parametrizada, el balance de masa y el de energía resultan desacoplados, pues al fijar la aparente "base de cálculo" del balance de energía como parámetro, dicho balance queda totalmente definido y por lo tanto desacoplado del de masa que se resuelve con su base de cálculo. Si en cambio, se toma como parámetro la aparente "base de cálculo" del balance de masa, deberá solucionase todo el sistema de manera acoplada, puesto que al tomar una base de cálculo en el balance de energía se está en el caso 2), mencionado previamente.

En resumen, todas las posiblidades que resultan al enfrentar la solución de un sistema, apuntan a que más de un grado de libertad en el sistemas total impide la solución directa del problema, debiendo recurrirse a una solución parametrizada[3]. Siempre que se tenga un balance de energía sobredeterminado (con una ecuación más que incógnitas) o resuelto tomando como base de cálculo una de sus incóngnitas, se dice que los balances están acoplados. En cambio, cuando el balance de energía tiene cero grados de libertad, los balances resultarán desacoplados siempre que la base de cálculo se tome en una de las incógnitas del balance de masa.

Entalpía o Temperatura como incógnita.

Al intentar resolver los balances de materia y energía se pueden encontrar diversos inconvenientes, siendo los siguientes los más comunes: *i)* la conversión de flujos a unidades másicas ($\dot{m}$) o molares ($\dot{n}$), cuando originalmente están dados como flujos volumétricos, y *ii)* el cálculo de la propiedad "entalpía" en los balances de energía, ya sea de sustancias puras o de mezclas que participen en el sistema o proceso. Para atacar el primer problema basta con contar con los valores de la densidad (ρ) o del Peso Específico (PE) de la sustancia que fluye, o de la Masa Molecular (MM) de la sustancia o corriente que fluje. Para el segundo problema es necesario recordar que la entalpía es una función de estado asociada con la materia específica y sus condiciones en el proceso. Los valores de la entalpía dependen sólo de las condiciones de un punto o puntos de operación y no de la trayectoria que siga entre los puntos inicial y final del proceso. Debido a esto es posible tabular la entalpía para su uso subsecuente cuando se encuentre a las mismas condiciones de referencia. Como ya se ha dicho antes, la entalpía ($\widehat{H}$) es función de la temperatura, la presión y la concentración. Para calcular el valor de la entalpía se pueden usar tablas que la relacionen con las variables de las cuales depende, pero también se pueden utilizar gráficas, sobre todo Entalpías vs. Concentración en soluciones. A menudo las correlaciones son de gran ayuda al igual que el uso de las capacidades

[3] Parametrizada en el sentido que con dos o más grados de libertad, deben tomarse en valores conocidos tantos *Parámetros* como sean necesarios para lograr sólo un grado de libertad y poder resolver el balance usando la Base de Cálculo BC.

caloríficas, las cuales se relacionan con la entalpía según valores de Temperatura T inicial y final o de referencia y actual: $\widehat{H} = \int_{T_{Ref}}^{T} C_p(T)dT$.

Las formas antes descritas se pueden observar en el cuadro sinóptico de la Figura 3.4:

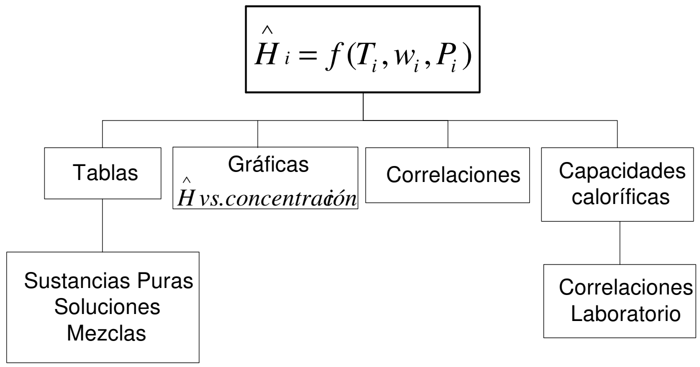


Figura 3.4: Esquema para el cálculo de la Entalpía.

Capítulo 4

Balances en Procesos Sin Reacción Química

4.1. Análisis en Procesos de Equipo Único

Normalmente muchas operaciones se pueden realizar en un único equipo o etapa. Esto redunda en mayor simplicidad en el diseño del proceso y en un análisis más sencillo de las interacciones másicas que se presentan. En esta sección, a partir del análisis de varios procesos de equipo único, se empieza la aplicación del algoritmo secuencial propuesto y además se introducen conceptos que posteriormente se extenderán al análisis de procesos con equipos múltiples. Con esta visita inicial a las operaciones sin reacción química, se repasan tópicos de la termodinámica, que luego son necesarios para abordar con éxito balances en sistemas con reacción química.

4.1.1. Calentamientos y Enfriamientos sin Cambio de Fase: Uso de la Capacidad Calorífica

La interacción energética más sencilla en la cual puede estar involucrada una corriente o cantidad dada de sustancia es el cambio de contenido energético por unidad de masa ($\widehat{H}$ ó $\widehat{U}$) durante un calentamiento o un enfriamiento. En este caso se dice que la sustancia ganó o perdió calor sensible, puesto que se refleja directamente en la temperatura de la misma. Si bien los cambios energéticos pueden seguirse a partir de tablas de entalpía o de energía interna, la manera más directa y sencilla de calcular dicho flujo energético es por medio de la Capacidad Calorífica a volumen constante C_v o de la Capacidad Calorífica a presión constante C_p, propiedades particulares para cada sustancia.

Por definición, la energía interna es función de la temperatura y el volumen $U = f(T, V)$. Por lo tanto, el diferencial total de tal cantidad se formula como:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Si el cambio de energía interna ocurre a volumen constante se tiene que $dV = 0$ y por lo tanto $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V * dT$. A la derivada parcial de la energía interna con respecto a la temperatura a

volumen constante se le denomina Capacidad Calorífica a volumen constante $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ y el cambio de energía interna puede expresarse como $dU = C_V * dT$. En consecuencia, el balance de energía para un sistema cerrado a volumen constante (por lo tanto $\frac{dW}{dt} = 0$) se reduce a: $\frac{dQ}{dt} = \frac{dU}{dt}$, y cancelando los diferenciales de tiempo a ambos lados, $dQ = dU = C_V * dT$.

De otro lado, también por definición, la Entalpía es función de la temperatura y la presión $H = f(T,P)$. Por lo tanto, el diferencial total de la Entalpía se formula como:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

Si el cambio de Entalpía ocurre a presión constante se tiene que $dP = 0$ y por lo tanto $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P * dT$. A la derivada parcial de la Entalpía con respecto a la temperatura a presión constante se le denomina Capacidad Calorífica a presión constante $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$. Una manera alternativa muy útil en balances macroscópicos permite escribir $dH = C_p * dT$. Por lo tanto con $dP = 0$ no existe trabajo ($dW = 0$) y el Balance de Energía para un sistema abierto en estado estacionario, con una entrada-una salida y sin cambio de fase, se transforma en:

$$\frac{dQ}{dt} - 0 + \dot{m}_{Entrada} * \widehat{H}_{Entrada} - \dot{m}_{Salida} * \widehat{H}_{Salida} = 0$$

y como del Balance de Masa (trivial) se tiene $\dot{m}_{Entrada} = \dot{m}_{Salida} = \dot{m}$, además por definición $\Delta\widehat{H} = \widehat{H}_{Salida} - \widehat{H}_{Entrada}$, entonces se llega a: $\frac{dQ}{dt} = \dot{m} * \Delta\widehat{H}$ .Nótese que $\Delta\widehat{H} = \widehat{C}_p * \Delta T$, si y solo si $\widehat{C}_p$ es constante. Si $\widehat{C}_p$ es variable: $\Delta\widehat{H} = \int_{Tini}^{Tfin} \widehat{C}_p(T)dT$. Ahora, por medio de la definición de la Entalpía en términos de Cp, se llega a:

$$\frac{dQ}{dt} = \dot{m} * \widehat{C}_p * \Delta T$$

donde se ha usado la convención de $\widehat{C}_p$ para la capacidad calorífica específica por unidad de masa. Los valores del $\widehat{C}_p$ ó $\overline{C}_p$de una sustancia pueden hallarse tabulados como función de la temperatura o deberán calcularse por medio de una ecuación que correlacione $C_p = f(T)$, normalmente una función algebraica en potencias de la temperatura: $C_p = a + bT + cT^{\,2} + dT^{\,3} + eT^{\,4}$. Por lo general las tablas de C_p sólo indican los valores de las constante a, b, c, d y e para cada una de las sustancias listada, contando con una formulación común para $C_p = f(T)$ de sustancias puras en estado gaseoso y otra para $C_p = f(T)$ de sustancias puras en estado líquido. Debe notarse cómo las potencias en la temperatura T van hasta el orden cuatro para gases y hasta el orden tres para los líquidos. Veamos dos ejemplos, en los cuales $\overline{C}_p$ se da en $\frac{J}{gmol-K}$ y T se da en K. Datos tomados de [Reklaitis y Schneider, 1986].

Para el Benceno líquido a $1atm$ de presión:

$$\overline{C}_p = -7{,}27329 + 7{,}70541 \times 10^{-1}T - 1{,}64818 \times 10^{-3}T^2 + 1{,}89794 \times 10^{-6}T^3$$

Para el Oxígeno gaseoso a $1atm$ de presión:

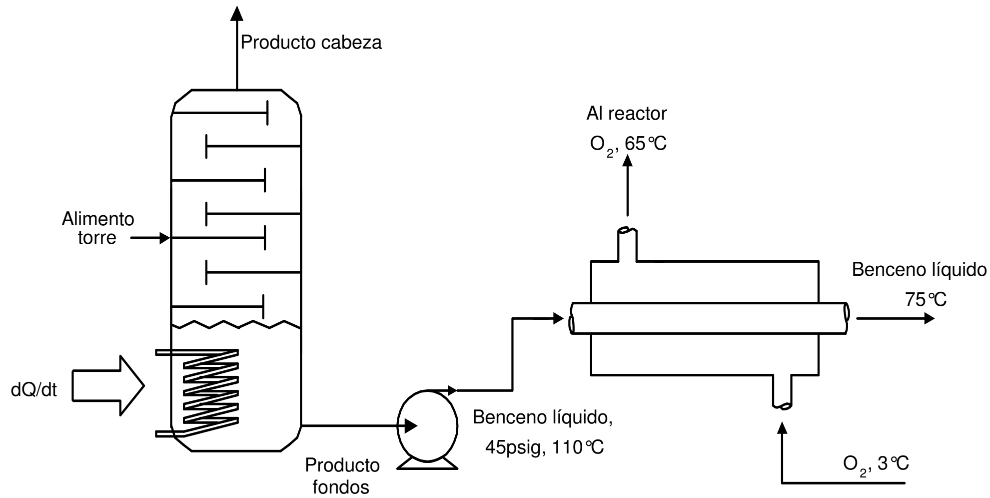


Figura 4.1: Diagrama del Proceso del Ejemplo.

$$\overline{C}_p = 2{,}98832 \times 10^1 - 1{,}13842 \times 10^{-2} T + 4{,}33779 \times 10^{-5} T^{\,2} - 3{,}70082 \times 10^{-8} T^{\,3} + 1{,}01006 \times 10^{-11} T^{\,4}$$

En el texto ya citado [Reklaitis y Schneide, 1986], se presentan listados mayores de valores para los parámetros de $\overline{C}_p = f(T)$ para diversas sustancias de interés industrial.

Ejemplo 4.1:

Se utiliza un intercambiador de calor de tubos concéntricos a contracorriente, para precalentar desde 3^oC hasta 65^oC una corriente de Oxígeno gaseoso. Esta corriente alimentará un reactor. Para el intercambio calórico se utilizará una corriente de Benceno líquido caliente (110^oC) que proviene de los fondos de una torre de destilación a $45psig$ y sale del intercambiador a 75^oC, como se ve en el diagrama de proceso de la Figura 4.1. Si se requieren $1800\frac{kg}{h}$ de O_2 a 65^oC para una operación normal del reactor, ¿Cuáles son los valores de flujos másicos, energéticos, concentraciones y temperaturas en el intercambiador de calor?. Asúmase aislamiento térmico perfecto.

Solución:

De acuerdo con el Algoritmo de solución propuesto (Página 52), el primer paso es la comprensión del problema, que resulta en este caso inmediata, al igual que la realización del Diagrama de Flujo del proceso (DF), de acuerdo con el conocimiento básico de procesos, dado en el Capítulo 1 y la Figura 4.1.

El paso 2 del algoritmo establecido, indica la realización del Diagrama de flujo en Bloques (DB), el cual se muestra en la Figura 4.2. Nótese cómo el intercambiador, (el sistema estudiado), se representa mediante dos bloques: Uno para el fluido frío (Oxígeno) y otro para el fluido caliente (Benceno). Se debe resaltar que no se incluye la torre de destilación en el Diagrama de Flujo en bloques, puesto que el balance se hace sólo sobre el intercambiador. Este paso del algoritmo se completa con la transcripción de los datos del Diagrama de flujo de Proceso (DP) a este Diagrama

de Flujo en bloques (DF). Además, ahí mismo se numeraron y nombraron las corrientes, usando el símbolo $\dot{m}$ para indicar flujos en unidades másicas y subíndices numéricos para cada corriente.

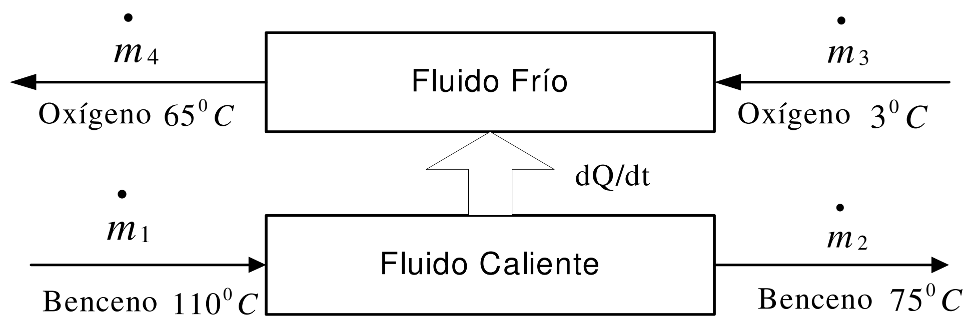


Figura 4.2: Diagrama de Flujo en Bloques del Intercambiador de Calor.

El paso 3 sugiere la demarcación de los sistemas a analizar. Tales sistemas se ven en la Figura 4.3, que no es más que la figura anterior con los tres sistemas a analizar marcados con líneas punteadas: Fluido frío (Sistema I, S_I), Fluido caliente (Sistema II, S_{II}) y Sistema Total, S_{TOTAL}.

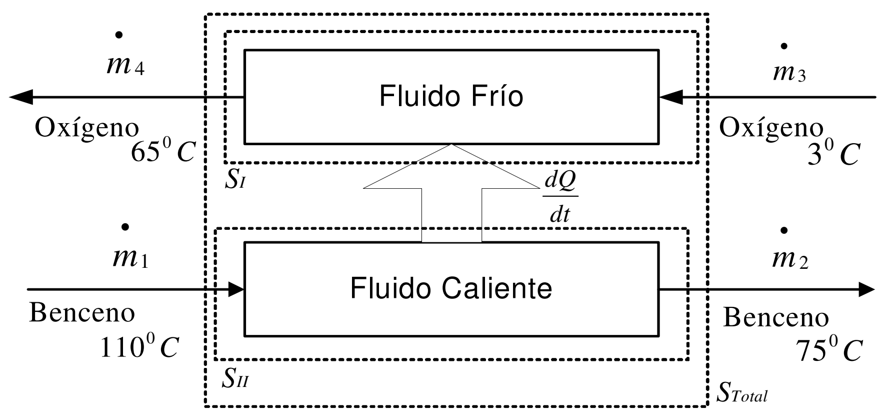


Figura 4.3: Diagrama de Flujo en Bloques con los sistemas demarcados.

En el paso 4 se completa la Tabla de Análisis (TA) para los balances de materia y energía del proceso. Por ser este el primer ejemplo de uso del algoritmo de solución propuesto, se recomienda prestar atención a los encabezados de la TA y su significado. Obviamente es una TA trivial, pero que aquí se presenta para introducir su uso por medio de un ejemplo sencillo. A cada sistema se le elabora una Tabla, en la cual se indica en la primera columna el nombre y nomenclatura del sistema (por ejemplo S_I, Intercambiador lado coraza). Luego, la segunda columna dice qué balances independientes se pueden plantear (de materia y energía). La tercera columna (marcada con el signo de número #), sirve para colocar el número de ecuaciones de balance a formular. En la cuarta columna se consignan las otras ecuaciones disponibles para la solución de los balances (señaladas con algún nombre nemotécnico que permita identificarlas). La quinta columna vuelve a pedir otro número, en este caso, el de otras ecuaciones disponibles. En la columna siguiente, la sexta, se indican las variables-incógnitas de todo el sistema al que se aplica el balance de materia o energía. Nótese que allí se colocan variables que pueden haber sido definidas en la columna de

otras ecuaciones (como ocurre con las T_i, el $\frac{dW}{dt}$, y el $\frac{dQ}{dt}$ en el balance de energía). Esto se hace para no olvidar que dichas variables caracterizan el problema. La séptima columna es nuevamente un número, esta vez de las variables-incógnitas que se acaban de mostrar en la columna previa. La columna final, en realidad son tres en una, y se usa para caracterizar el sistema de ecuaciones resultante para cada balance, desde el punto de vista de su solución y el acoplamiento entre los balances de materia y energía.

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS		#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
SI Intercambiador Lado Coraza	Materia Total (No hay interacción másica)	1	----	0	$\dot{m}_3, \dot{m}_4$		2	B. Materia Soluble con B.C	Sist. Tot.	Acoplados
	Subtotal B. Materia →	1	Subtotal Otras Ecs. →	0	1	← Totales B. Materia →	2			
	Energía Balance General	1	dW/dt=0 $T_3 = 3^\circ C$ $T_4 = 65^\circ C$	3	dW/dt dQ/dt T_3, T_4		4	B. Energía Sí	Sí con B.C	NO
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ecs. →	3	4	← Totales B. Energía →	4			
	TOTAL Balances →	2	TOTAL Otras Ec. →	3	5	← TOTALES SISTEMA →	6			

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS		#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
SII Intercambiador Lado Tubo	Materia Total (No hay interacción másica)	1	----	0	$\dot{m}_1, \dot{m}_2$		2	B. Materia Soluble con B.C	Sist. Tot.	Acoplados
	Subtotal B. Materia →	1	Subtotal Otras Ecs. →	0	1	← Totales B. Materia →	2			
	Energía Balance General	1	dW/dt=0 $T_1 = 110^\circ C$ $T_2 = 75^\circ C$	3	dW/dt dQ/dt T_1, T_2		4	B. Energía Sí	Sí con B.C	NO
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ecs. →	3	4	← Totales B. Energía →	4			
	TOTAL Balances →	2	TOTAL Otras Ec. →	3	5	← TOTALES SISTEMA →	6			

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS		#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
S Total	Materia Total Benceno ó Total Oxígeno Ver Nota 1 abajo	2	----	0	$\dot{m}_1, \dot{m}_2,$ $\dot{m}_3, \dot{m}_4$		4	B. Materia No	Sist. Tot.	Acoplados
	Subtotal B. Materia →	2	Subtotal Otras Ecs. →	0	2	← Totales B. Materia →	4			
	Energía Balance General	1	dW/dt=0 dQ/dt=0 (al exterior) $T_1 = 110^\circ C$ $T_2 = 75^\circ C$ $T_3 = 3^\circ C$ $T_4 = 65^\circ C$	6	dW/dt dQ/dt $T_1, T_2,$ $T_3, T_4,$		6	B. Energía ¿? ¿Información en exceso?	NO Ver Nota 2	NO Ver Nota 2
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ecs. →	6	7	← Totales B. Energía →	6	Ver Nota 2 abajo		
	TOTAL Balances →	3	TOTAL Otras Ec. →	6	9	← TOTALES SISTEMA →	10			

Nota 1: Siguiendo criterio de interacción másica se verían dos ecuaciones de balance, pero en realidad sólo se puede tomar una de Balance Total de Materia. **Nota 2**: Recuérdese que los flujos másicos deben conocerse antes de resolver el balance de energía, o resolverse simultáneamente los dos balances: masa y energía (sistema acoplado). En este caso el sistema total tampoco tiene solución, por lo discutido en Nota 1: falta una ecuación, porque sólo sirve la del balance total.

El paso 5 establece un mapa de solución para los balances. Como se ve de la Tabla de Análisis previa, los Sistemas I y II resultan solubles, pero no el Sistema Total, por lo discutido en las Notas 1 y 2 al pie de la Tabla. Por su parte el Sistema II (S_{II}) es desacoplado en los balances, lo que permitiría resolver el balance de masa en R^1 tomando una Base de Cálculo (BC) y luego resolver el de energía en R^4 para encontrar la energía entregada por el Benceno con relación a la BC tomada. Finalmente, el sistema más sencillo es el Sistema I (S_I), puesto que además de tener desacoplados los balances (por lo tanto puede resolverse por medio de un primer sistema en R^1 y de un segundo sistema en R^4), es el del fluido de proceso, donde se dan las condiciones operativas ($1800\frac{kg}{h}$ de O_2). Como se ve, podrían usarse tres mapas alternativos de solución; pero el más sencillo es el 1.

Mapa 1: $BC \rightarrow S_I \rightarrow S_{II} \dashrightarrow$ comprobar con S_{Total}

Mapa 2: $BC \rightarrow S_{II} \rightarrow S_I \dashrightarrow$ comprobar con S_{Total}

Siempre se indicarán los mapas de solución iniciando con la Base de Cálculo (BC) y términando con una fecha discontinua ($\dashrightarrow$) que indica sobre que sistema se hará la comprobación. Se deja al lector la opción de indicar al lado de la BC y sobre cada flecha, las variables que se usarán para tales fines (valor de la BC y valores heredados como datos para resolver el sistema siguiente).

El paso 6 y final, es el planteamiento de los balances para cada uno de los sistemas planteados, siguiendo el orden dado en alguno de los mapas de solución hallados en el paso anterior. Para el ejemplo que nos ocupa, se plantearán los balances para los tres sistemas, siguiendo el orden del Mapa 1.

Solución Secuencial:

SISTEMA S_I (Lado Coraza del intercambiador).

BALANCE DE MATERIA:

Se toma como Base de Cálculo (BC) $100\frac{kg}{h}$ en el flujo de entrada a la coraza ($\dot{m}_3$), que considerando 1 hora de operación en Estado Estacionario (EE) implica que se tomará $\dot{m}_3 = 100$. Adicionalmente,

todos los flujos serán en $\frac{kg}{h}$.

Balance Total: (1) $\overset{\bullet}{m}_3 = \overset{\bullet}{m}_4$

Otras Ecuaciones: - - - - (no existen)

Como $\overset{\bullet}{m}_3 = 100$, entonces de (1) se tiene que $\overset{\bullet}{m}_4 = 100$. Así queda solucionado el balance de materia del Sistema I, que es trivial.

BALANCE DE ENERGÍA:

Balance General: (2) $\frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} + \overset{\bullet}{m}_3\widehat{H}_3 - \overset{\bullet}{m}_4\widehat{H}_4 = 0$

Otras Ecuaciones: (3) $\frac{dW}{dt} = 0$ (No hay trabajo de eje!)

(4) $T_3 = 3°C$

(5) $T_4 = 65°C$

Como se ve, este sistema tiene cuatro ecuaciones ((2), (3), (4) y (5)) y cuatro incógnitas ($\frac{dQ}{dt}$, $\frac{dW}{dt}$, $\widehat{H}_3$ y $\widehat{H}_4$), por lo tanto tiene solución única en R^4. Una cosa importante de resaltar en este conteo de Ecuaciones e Incógnitas es que las verdaderas incógnitas del balance de energía en su formulación original (sin reemplazar expresiones de cálculo), son las entalpías ($\widehat{H}_3$ y $\widehat{H}_4$) y no las temperaturas (T_3 y T_4). Sin embargo, en el problema matemático que resulta al reemplazar expresiones para calcular las entalpías, las incógnitas finales son las temperaturas, lo que evidencia que las temperaturas de las corrientes son datos útiles en la solución del problema (sin ellas sería imposible calcular las entalpías). Además, las temperaturas son los datos que con más frecuencia se miden o estiman en balances de energía en plantas reales. Para calcular la entalpía de cada corriente se puede utilizar la relación vista previamente entre entalpía y capacidad calorífica, recordando que la clave es fijar una temperatura de referencia para el cálculo de todas las entalpías de las corrientes. Como se considera en el problema que las corrientes son de fluidos puros (en este caso Oxígeno), pueden hallarse los valores de entalpía como:

$$\widehat{H}_3 = \int_{T_{Ref}}^{T_3} \widehat{C}p_{O_2(gas)}(T)dT \qquad \text{y} \qquad \widehat{H}_4 = \int_{T_{Ref}}^{T_4} \widehat{C}p_{O_2(gas)}(T)dT$$

Nótese que al no existir cambio de fase en el Oxígeno, se utiliza la misma formulación para el cálculo del $\widehat{C}p_{O_2(gas)}$ en ambas entalpías (formula dada previamente $\overline{C}p_{O_2(gas)} = f(T)$ en $\frac{J}{gmol-K}$ que debe convertirse a $\frac{J}{kg-K}$). Si se toma como Temperatura de Referencia $T_{Ref} = 0°C$, puede resolverse la ecuación (2) utilizando las demás ecuaciones y heredando el resultado del balance de materia $\overset{\bullet}{m}_3 = \overset{\bullet}{m}_4 = 100\frac{kg}{h}$:

$$\frac{dQ}{dt} = -\overset{\bullet}{m}_3\widehat{H}_3 + \overset{\bullet}{m}_4\widehat{H}_4 = 100(\widehat{H}_4 - \widehat{H}_3)$$

y utilizando la definición de las entalpías:

$$\frac{dQ}{dt} = 100\frac{kg}{h} \times \left(\int_{T_{Ref}}^{T_4} \overline{C}_{p\ O_2(gas)}(T)dT - \int_{T_{Ref}}^{T_3} \overline{C}_{p\ O_2(gas)}(T)dT\right) \times Factor\ Conversión$$

que haciendo uso de la propiedad distributiva del operador integración que permite combinar la operación cuando existe un límite común (en este caso T_{Ref}), se llega a:

$$\frac{dQ}{dt} = 100\frac{kg}{h} \times \int_{T_3}^{T_4} \overline{C}_{p\ O_2(gas)}(T)dT\frac{J}{gmol} \times \frac{1gmol}{32g} \times \frac{1000g}{1kg} \times \frac{1kJ}{1000J}$$

Finalmente, se reemplaza la expresión polinómica para el $\overline{C}_{p\ O_2(gas)}$ leída en este caso de la Tabla dada en el anexo del texto de [Reklaitis y Schneider, 1986]:

$$\frac{dQ}{dt} = 100\frac{kg}{h} \times \int_{T_3}^{T_4} (2{,}98832 \times 10^1 - 1{,}13842 \times 10^{-2}T + 4{,}33779 \times 10^{-5}T^{\ 2} - 3{,}70082 \times 10^{-8}T^{\ 3}$$

$$+1{,}01006 \times 10^{-11}T^{\ 4})\frac{J}{gmol{-}K}dT$$

y se integra para obtener:

$$\frac{dQ}{dt} = 100\frac{kg}{h} \times [2{,}98832 \times 10^1 T - \tfrac{1}{2} \times 1{,}13842 \times 10^{-2}T^{\ 2} + \tfrac{1}{3} \times 4{,}33779 \times 10^{-5}T^{\ 3}$$

$$-\tfrac{1}{4} \times 3{,}70082 \times 10^{-8}T^{\ 4} + \tfrac{1}{5} \times 1{,}01006 \times 10^{-11}T^{\ 5}]_{T_3}^{T_4}\frac{J}{gmol} \times \frac{1gmol}{32g} \times \frac{1000g}{1kg} \times \frac{1kJ}{1000J}$$

en la que se dejó indicado al final la conversión de $\frac{J}{gmol}$ a $\frac{kJ}{kg}$ para hacer compatible las unidades. Ahora, evaluando en los límites dados de temperaturas, se llega a:

$$\frac{dQ}{dt} = 100\frac{kg}{h} \times [2{,}98832 \times 10^1(T_4 - T_3) - 5{,}6921 \times 10^{-3}({T_4}^2 - {T_3}^2)$$
$$+1{,}44593 \times 10^{-5}({T_4}^3 - {T_3}^3) - 9{,}25205 \times 10^{-9}({T_4}^4 - {T_3}^4)$$
$$+2{,}02012 \times 10^{-12}({T_4}^5 - {T_3}^5)]_{T_3=3°C+273{,}15}^{T_4=65°C+273{,}15}$$

$$\frac{dQ}{dt} = 100\frac{kg}{h} \times 1829{,}07\frac{J}{gmol} \times \frac{1gmol}{32g} \times \frac{1000g}{1kg} \times \frac{1kJ}{1000J} = 5715{,}85kJ/h$$

Un resultado equivalente se hubiera obtenido si previamente se calcula el valor de las dos integrales para hallar las entalpías, tomando como referencia $0°C$:

$$\widehat{H}_3 = \int_{T_{Ref}=273{,}15+0}^{T_3=273{,}15+3} \overline{C}_{p\ O_2(gas)}(T)dT = 87{,}958J/gmol \qquad \text{y}$$

$$\widehat{H}_4 = \int_{T_{Ref}=273{,}15+0}^{T_4=273{,}15+65} \overline{C}_{p\ O_2(gas)}(T)dT = 1917{,}032J/gmol$$

por lo tanto $\widehat{H}_4 - \widehat{H}_3 = 1829{,}07\frac{J}{gmol} \times \frac{1gmol}{32g} \times \frac{1000g}{1kg} \times \frac{1kJ}{1000J}$.

Se concluye de este balance del Sistema I (S_I) que el flujo de calor es positivo, y con un valor de $\frac{dQ}{dt} = 5715{,}85kJ/h$, lo que significa que el calor entra al S_I. Este dato será util en la solución del Sistema II, presentado a continuación.

SISTEMA S_{II} (Lado Tubo del intercambiador)

BALANCE DE MATERIA:

Aquí no se puede declarar otra Base de Cálculo (BC) puesto que ya se declaró arriba para todo el problema. Lo que si se puede es heredar valores hallados en el paso anterior. Como ya se conoce el $\frac{dQ}{dt}$ del otro lado del intercambiador, se aprovecha el hecho de que en todo intercambiador térmicamente aislado con los alrededores, se cumple: $(\frac{dQ}{dt})_{\text{Fluido Caliente}} = -(\frac{dQ}{dt})_{\text{Fluido Frío}}$. Entonces, se toma como

valor conocido para S_{II} el flujo de calor de salida del tubo $(\frac{dQ}{dt})_{\text{Fluido Caliente}} = -5715{,}85 kJ/h$. Como se ve de la TA, en este sistema aunque los balances de materia y energía están desacoplados, al heredar como dato el $(\frac{dQ}{dt})_{\text{Fluido Caliente}}$ deberán resolverse simultáneamente todas las ecuaciones de balance de materia y energía, como si fueran un sólo sistema matemático. Esto porque heredar el $(\frac{dQ}{dt})_{\text{Fluido Caliente}}$ es similar a tomar una "Base de Cálculo" para este sistema, pero atención, tal BC no es arbitraria, por el contrario, viene fija de la solución S_I.

Balance Total: (1) $\overset{\bullet}{m}_1 = \overset{\bullet}{m}_2$

Otras Ecuaciones: - - - - -

Esta ecuación no tiene todavía solución, debe plantearse otro balance.

BALANCE DE ENERGÍA:

Balance General: (2) $\frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} + \overset{\bullet}{m}_1 \widehat{H}_1 - \overset{\bullet}{m}_2 \widehat{H}_2 = 0$

Otras Ecuaciones: (3) $\frac{dW}{dt} = 0$ (No hay trabajo de eje!)

(4) $T_1 = 110°C$

(5) $T_2 = 75°C$

Como se ve, este sistema tiene cinco ecuaciones y cinco incógnitas ($\overset{\bullet}{m}_1$, $\overset{\bullet}{m}_2$, $\frac{dW}{dt}$, $\widehat{H}_1$ y $\widehat{H}_2$), puesto que $\frac{dQ}{dt}$ ya se conoce. Por lo tanto el sistema tiene solución única en R^5. Lo primero es que usando los datos dados en (3), (4) y (5), el dato $(\frac{dQ}{dt}) = -5715{,}85 \frac{kJ}{h}$ y la ecuación (1), todo en la ecuación (2) se llega a:

$$-5715{,}85 \frac{kJ}{h} + \overset{\bullet}{m}_1 \widehat{H}_1 - \overset{\bullet}{m}_1 \widehat{H}_2 = 0 \Longrightarrow \overset{\bullet}{m}_1 (\widehat{H}_1 - \widehat{H}_2) = 5715{,}85 \frac{kJ}{h}$$

Nuevamente, el problema es el cálculo de las Entalpías de las corrientes de entrada. Como esta corriente también está formada por un fluido puro (Benceno), puede utilizarse el $\widehat{Cp}$ para hallar las entalpías tomando una temperatura de referencia, que por ejemplo en este caso será $25°C$. Usando la formulación para el $\widehat{Cp}$ del Benceno líquido dada previamente:

$$\widehat{H}_1 = \int_{T_{Ref}=273{,}15+25}^{T_1=273{,}15+110} \widehat{Cp}_{Benceno(Liq.)}(T)dT = \int_{298{,}15}^{383{,}15} \widehat{Cp}_{Benceno(Liq.)}(T)dT \times Factor\ Conversión = 11828{,}04 \frac{J}{gmol} \times \frac{1gmol}{78g} \times \frac{1000g}{1kg} \times \frac{1kJ}{1000J}$$

$$\widehat{H}_2 = \int_{T_{Ref}=273{,}15+25}^{T_2=273{,}15+75} \widehat{Cp}_{Benceno(Liq.)}(T)dT = \int_{298{,}15}^{348{,}15} \widehat{Cp}_{Benceno(Liq.)}(T)dT = 6685{,}04 \frac{J}{gmol} \times \frac{1gmol}{78g} \times \frac{1000g}{1kg} \times \frac{1kJ}{1000J}$$

por lo tanto $\widehat{H}_1 - \widehat{H}_2 = 5143{,}01 \frac{J}{gmol} \times \frac{1gmol}{78g} \times \frac{1000g}{1kg} \times \frac{1kJ}{1000J} = 65{,}936 \frac{kJ}{kg}$

Con este valor, puede despejarse $\overset{\bullet}{m}_1$, obteniendo

$\overset{\bullet}{m}_1 = \frac{5715{,}85 kJ/h}{65{,}936 kJ/kg} = 86{,}69 \frac{kg}{h}$ de Benceno líquido.

Con este resultado, se completa el vector solución, que permitirá la obtención de los valores de flujos que corresponden al problema dado, aprovechando la homogeneidad del vector solución. Vector Solución de acuerdo con la Base de Cálculo tomada:

$\mathbf{v}_{BC} = [\overset{\bullet}{m}_1,\ \overset{\bullet}{m}_2,\ \overset{\bullet}{m}_3, \overset{\bullet}{m}_4,\ (\frac{dQ}{dt})_{\text{intercambio}}, (\frac{dQ}{dt})_{\text{Total}},\ \frac{dW}{dt}, T_1, T_2, T_3, T_4]$

$\mathbf{v}_{BC} = [86{,}69\frac{kg}{h},\ 86{,}69\frac{kg}{h},\ 100\frac{kg}{h},\ 100\frac{kg}{h},\ 5715{,}85\frac{kJ}{h},\ 0\frac{kJ}{h},\ 0\frac{kJ}{h}, 110°C, 75°C, 3°C, 65°C]$

Para la conversión de $\mathbf{v}$ al valor de caudal de oxígeno dado en el problema ($1800\frac{kg}{h}$), se debe multiplicar la parte homogenea de $\mathbf{v}$ por el factor de conversión $\frac{ValorDado}{BaseCálculo} = \frac{1800}{100} = 18$, encontrándose la respuesta final pedida:

$\mathbf{v}_{solución}$=$[1560{,}4\frac{kg}{h},\ 1560{,}4\frac{kg}{h},\ 1800\frac{kg}{h},\ 1800\frac{kg}{h},\ 102885{,}3\frac{kJ}{h},\ 0\frac{kJ}{h},\ 0\frac{kJ}{h}]$

Con relación al valor del $(\frac{dQ}{dt})_{\text{intercambio}} = 102885{,}3\frac{kJ}{h}$, vale la pena convertirlo a unidades que puedan compararse con valores reales. Por lo tanto, convertido a Vatios ($W = \frac{J}{s}$), se tiene $(\frac{dQ}{dt})_{\text{intercambio}} = 28579{,}25\frac{J}{s}$, que dado en Kilovatios es $(\frac{dQ}{dt})_{\text{intercambio}} = 28{,}579kW$. Para comparar con unidades de "transferencia de calor" que todos conocen, tomemos la potencia de un secador de pelo normal, el cual consume aproximadamente $1500W = 1{,}5kW$. Por lo tanto, nuestro proceso consume el equivalente de aproximadamente 19 secadores de pelo para calentar $1800\frac{kg}{h}$ ó 30 kilogramos por minuto de Oxígeno gaseoso. Dicho calor lo suministran $1560{,}4\frac{kg}{h}$ de Benceno líquido que se enfría.

4.1.2. Operaciones de Cambios de Fase: Uso del Calor Latente

Otra interacción energética en la que puede participar una sustancia es el Cambio de Fase. En este caso, el calor transferido a la sustancia no altera la temperatura de la misma, por lo que se dice que se transfirió calor latente. Esto se debe a que dicho calor se utiliza para producir un cambio de fase (siempre a temperatura constante). Cada sustancia tiene unos requerimientos particulares de calor para producir un cambio de fase de una unidad de masa (por ejemplo $1kg$). A esta cantidad se le denomina Calor Latente λ, que se califica de acuerdo con el cambio de fase ocurrido: $\lambda_{Vap.}$ cuando ocurre una vaporización (o una condensación, caso en el cual cambia el signo), $\lambda_{Fus.}$ cuando ocurre una fusión (o una solidificación, caso en el cual cambia el signo) y $\lambda_{Subli.}$ cuando ocurre una sublimación (o una sublimación inversa, caso en el cual cambia de signo). Los valores de dichos calores se encuentran tabulados directamente a unas condiciones de presión especificadas. Otra manera de hallarlos es mediante la diferencia de entalpías de la sustancia en los dos estados, a la misma temperatura. Por ejemplo $\lambda_{Subli.} = \widehat{H}_{vapor} - \widehat{H}_{sólido}$. En este caso, los valores se deben tomar de una tabla de propiedades de la sustancia que reporte valores para las Entalpías de las dos fases, desde un mismo valor de referencia en temperatura. Finalmente, existen correlaciones que permiten calcular el valor de los calores latentes para diferentes cambios de fase, en sustancias específicas. Por ejemplo en [Williamson, 1972] se reporta la siguiente ecuación (con $\lambda_{Vap.}$ en $\frac{BTU}{lbm}$ y P en $psia$.) para el calor de vaporización del agua, con un error máximo de 0,13 %:

$$\lambda_{Vap.} = \frac{10057{,}5}{P + 68{,}112} + 850{,}418 - 0{,}21401P - 0{,}71336 \times 10^{-4}P^2 + 0{,}9571 \times 10^{-7}P^3$$

En [Reklaitis y Schneider, 1986; Felder y Rosseau, 1991] se presentan datos de calores de transición de fase para varias sustancias de interés industrial. Debe recordarse que como los calores de transición de fase se reportan a unas condiciones de temperatura y presión específicas, y conociendo que estas dos variables influyen en el valor de λ, es necesario hacer correcciones por T y P cuando las condiciones actuales del proceso no son iguales a las de la tabla de la que se extraen los datos. Se deja al lector la inquietud de buscar tales correcciones en sus textos de Termodinámica.

Ejemplo 4.2:

Se utiliza el mismo intercambiador de calor del problema anterior, para precalentar desde 3^oC hasta 65^oC la corriente de Oxígeno gaseoso que alimentará el reactor, pero utilizando esta vez una corriente de vapor saturado de Benceno a 110^oC y $25psig$, que se condensa en el tubo, saliendo del intercambiador como Benceno líquido saturado. El sistema es idéntico al presentado en el ejemplo anterior, Figura 4.1. Si de nuevo se requieren los $1800\frac{kg}{h}$ de O_2 a 65^oC para la operación normal del reactor, ¿cuales son los valores de flujos másicos, energéticos, concentraciones y temperaturas en el intercambiador de calor bajo esta nueva condición operativa?. Asúmase nuevamente aislamiento térmico perfecto.

Solución:

De acuerdo con el Algoritmo de solución propuesto, el primer paso es la comprensión del problema. Este es un proceso muy similar al ejemplo anterior, siendo la única diferencia el cambio de fase de una de las sustancias que participa (el Benceno). Por eso, los pasos 2 y 3 son similares, resultando Diagramas de flujo de Proceso (DP) y de Flujo en bloques (DF) casi idénticos. Lo único que se debe cambiar son las condiciones de salida del Benceno, que sale como líquido saturado a la presión de entrada, pues se asume que las pérdidas de presión en el tubo son insignificantes[1]. Esto implica igualdad entre la temperatura de entrada y la temperatura de salida del Benceno, puesto que el enunciado habla de vapor saturado de entrada que condensa en el tubo.

En el paso 4 se completa la Tabla de Análisis (TA) para los balances de materia y energía del proceso, la cual se muestra a continuación:

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS		#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
SI INTERCAMBIADOR LADO CORAZA	Materia Total (No hay Interacción másica)	1	-----	0	$\dot{m}_3, \dot{m}_4$		2	B. Materia Soluble con B.C	Sist. Tot. Sí con B.C	Acoplados NO
	Subtotal B. Materia →	1	Subtotal Otras Ecs. →	0	1	← Totales B. Materia →	2			
	Energía Balance General	1	dW/dt=0 $T_3 = 3^\circ C$ $T_4 = 65^\circ C$	3	dW/dt dQ/dt T_3, T_4		4	B. Energía Sí		
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ecs. →	3	4	← Totales B. Energía →	4			
	TOTAL Balances →	2	TOTAL Otras Ec. →	3	5	← TOTALES SISTEMA →	6			

[1] Cuando un vapor llena un espacio y condensa, la caída de presión del "flujo" tiene una interpretación diferente, puesto que el vapor realmente no fluye, sólo llena el espacio cambiando de fase y abandonando dicho espacio como líquido condensado.

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS		#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
SII INTERCAMBIADOR LADO TUBO	Materia Total (No hay interacción másica)	1	-----	0	$\dot{m}_1, \dot{m}_2$		2	B. Materia Soluble con B.C	Sist. Tot.	Acoplados
	Subtotal B. Materia →	1	Subtotal Otras Ecs. →	0	1	← Totales B. Materia →	2			
	Energía Balance General	1	dW/dt=0 $T_1 = 110^{\circ}C$ $T_2 = 110^{\circ}C$	3	dW/dt dQ/dt T_1, T_2		4	B. Energía Sí	Sí con B.C	NO
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ecs. →	3	4	← Totales B. Energía →	4			
	TOTAL Balances →	2	TOTAL Otras Ec. →	3	5	← TOTALES SISTEMA →	6			

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS		#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
STotal	Materia Total Benceno ó Total Oxígeno Ver Nota 1 abajo	2	----	0	$\dot{m}_1, \dot{m}_2,$ $\dot{m}_3, \dot{m}_4,$		4	B. Materia No	Sist. Tot.	Acoplados
	Subtotal B. Materia →	2	Subtotal Otras Ecs. →	0	2	← Totales B. Materia →	4			
	Energía Balance General	1	dW/dt=0 dQ/dt=0 $T_1 = 110^{\circ}C$ $T_2 = 110^{\circ}C$ $T_3 = 3^{\circ}C$ $T_4 = 65^{\circ}C$	6	dW/dt dQ/dt T_1, T_2 T_3, T_4		6	B. Energía ¿? ¿Información en exceso? Ver Nota 2 abajo	NO Ver Nota 2	NO Ver Nota 2
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ecs. →	6	7	← Totales B. Energía →	6			
	TOTAL Balances →	3	TOTAL Otras Ec. →	6	9	← TOTALES SISTEMA →	10			

Nota 1: Siguiendo criterio de interacción másica se verían dos ecuaciones de balance, pero en realidad sólo se puede tomar una de Balance Total de Materia. **Nota 2**: Recuérdese que los flujos másicos deben conocerse antes de resolver el balance de energía, o resolverse simultáneamente los dos balances: masa y energía (sistema acoplado). En este caso el sistema total tampoco tiene solución, por lo discutido en Nota 1: falta una ecuación, porque sólo sirve la del balance total.

El paso 5 establece un mapa de solución para los balances. Debido a la similitud entre la TA de este ejemplo y la del anterior, la discusión de mapas de solución previa sigue siendo válida. Por lo tanto, se procederá con el Mapa 1: $BC \rightarrow S_I \rightarrow S_{II} \dashrightarrow$ comprobar con S_{Total}.

El paso 6 y final es el planteamiento de los balances para cada uno de los Sistemas planteados, siguiendo el orden dado en el mapa de solución hallado en el paso anterior

Solución Secuencial:

SISTEMA S_I (Lado Coraza del intercambiador)

BALANCE DE MATERIA:

Puesto que su solución es idéntica a la del S_I del ejemplo anterior, se remite al lector a ese ejemplo. Basta aquí con recordar que el resultado tomando una Base de Cálculo (BC) $\dot{m}_3 = 100\frac{kg}{h}$, fue de un flujo de calor hacia el fluido frío $\frac{dQ}{dt} = 5715{,}85\frac{kJ}{h}$. Este dato será util en la solución del Sistema II, presentado a continuación.

SISTEMA S_{II} (Lado Tubo del intercambiador)

BALANCE DE MATERIA:

Nuevamente debe recordarse que aquí no se puede declarar otra Base de Cálculo (BC) puesto que ya se declaró arriba para todo el problema. Lo que si se puede es heredar valores hallados en el paso anterior. Igual al ejemplo anterior, como ya se conoce el $\frac{dQ}{dt}$ del otro lado del intercambiador, se aprovecha el hecho de que en todo intercambiador térmicamente aislado con los alrededores se cumple: $(\frac{dQ}{dt})_{\text{Fluido Caliente}} = -(\frac{dQ}{dt})_{\text{Fluido Frío}}$. Entonces, se toma como valor conocido para S_{II} el flujo de calor de salida del tubo $(\frac{dQ}{dt})_{\text{Fluido Caliente}} = -5715{,}85\frac{kJ}{h}$. Como se ve de la TA, en este sistema los balances de materia y energía están desacoplados, pero deberán resolverse simultáneamente todas las ecuaciones debido a que el dato conocido es uno en la ecuación del balance de energía $((\frac{dQ}{dt})_{\text{Fluido Caliente}})$.

Balance Total: (1) $\dot{m}_1 = \dot{m}_2$

Otras Ecuaciones: - - No existen!

Esta ecuación no tiene todavía solución, debe plantearse otro balance.

BALANCE DE ENERGÍA:

Balance General: (2) $\frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} + \dot{m}_1\widehat{H}_1 - \dot{m}_2\widehat{H}_2 = 0$

Otras Ecuaciones: (3) $\frac{dW}{dt} = 0$ (No hay trabajo de eje!)

(4) $T_1 = 110°C$

(5) $T_2 = 110°C$

Como se ve, este sistema tiene cinco ecuaciones y cinco incógnitas ($\dot{m}_1$, $\dot{m}_2$, $\frac{dW}{dt}$, $\widehat{H}_1$ y $\widehat{H}_2$), puesto que $\frac{dQ}{dt}$ ya se conoce. Por lo tanto el sistema tiene solución única en R^5. Lo primero es que usando los datos dados en (3), (4) y (5), el dato $(\frac{dQ}{dt}) = -5715{,}85\frac{kJ}{h}$ y la ecuación (1), todo en la ecuación (2), se llega a:

$$-5715{,}85\frac{kJ}{h} + \dot{m}_1\widehat{H}_1 - \dot{m}_2\widehat{H}_2 = 0; \qquad \dot{m}_1(\widehat{H}_1 - \widehat{H}_2) = 5715{,}85\frac{kJ}{h}$$

Nuevamente, el problema es el cálculo de las Entalpías de las corrientes de entrada. En este caso, se deberá valorar la cantidad de energía que entrega el Benceno al cambiar de la fase vapor a la fase líquida. Este valor correponde al Calor de Vaporización $\lambda_{Vap} = \widehat{H}_1 - \widehat{H}_2$[2], siempre que las dos entalpías se lean de una tabla de entalpías con el mismo valor de temperatura de referencia para las dos fases. Se asume que el Benceno líquido no se subenfría (¡sale rápidamente del intercambiador!), por lo que condensa a los $110°C$ a los que entra como vapor saturado. Para hallar $\dot{m}_1$, el cálculo de $(\widehat{H}_1 - \widehat{H}_2)$ puede hacerse contando con ecuaciones para el $\overline{C}p_{Benceno(Vapor)}$ y $\overline{C}p_{Benceno(Líquido)}$ en función de la temperatura y con ellas calcular (como ya se hizo en el ejemplo anterior) las $\widehat{H}_{Benceno(Vapor)}(110°C)$ y $\widehat{H}_{Benceno(Líquido)}(110°C)$, recordando que deberá adicionarse un valor

[2] Recuérdes que: $\lambda_{Condensación Vap=} - \lambda_{Vap}$

conocido de λ_{Vap} del Benceno a una temperatura dada. Eso hace que la "tabla"de entalpías para las dos fases, que se está emulando desde la formulación: , arranque en ese valor de temperatura de referencia para el cual se tiene un dato de λ_{Vap}. Valor en el cual, el líquido tendrá entalpía cero y el vapor tendrá entalpía igual a λ_{Vap}. Se deja al lector explorar la validez y sencilles de este camino para el cálculo, que no es inmediato (véase Anexo A). También puede calcularse $\overset{\bullet}{m}_1$ con el valor del calor de vaporización λ_{Vap} para el Benceno a $25psig$, leído por ejemplo de [Perry, 1984. Figura 3-9, página 3-114], asumiendo que a la presión dada el efecto sobre el calor de vaporización es insignificante pero que sí se afecta con la temperatura. Se lee en dicha fuente que $\lambda_{Vap_110^oC} = 89\frac{Cal}{g} = 373{,}37\frac{kJ}{kg}$. Con este valor, puede despejarse $\overset{\bullet}{m}_1$, obteniendo:

$\overset{\bullet}{m}_1 = \frac{5715{,}85kJ/h}{372{,}37kJ/kg} = 15{,}35\frac{kJ}{h}$

Con este resultado, se completa el vector solución, que permitirá la obtención de los valores de flujos que corresponden al problema dado aprovechando la homogeneidad del vector solución. Vector Solución de acuerdo con la Base de Cálculo tomada:

$\mathbf{v}_{BC} = [\overset{\bullet}{m}_1,\ \overset{\bullet}{m}_1,\ \overset{\bullet}{m}_3,\ \overset{\bullet}{m}_4,\ (\frac{dQ}{dt})_{\text{intercambio}}, (\frac{dQ}{dt})_{\text{Total}},\ \frac{dW}{dt}, T_1, T_2, T_3, T_4]$

$\mathbf{v}_{BC} = [15{,}35\frac{kg}{h},\ 15{,}35\frac{kg}{h},\ 100\frac{kg}{h},\ 100\frac{kg}{h},\ 5715{,}85\frac{kJ}{h},\ 0\frac{kJ}{h},\ 0\frac{kJ}{h}, 110°C, 110°C, 3°C, 65°C]$

Para la conversión de $\mathbf{v}$ al valor de caudal de oxígeno dado en el problema $(1800\frac{kg}{h})$, se debe multiplicar la parte homogénea de $\mathbf{v}$ por el factor de conversión $\frac{ValorDado}{BaseCálculo} = \frac{1800}{100} = 18$, encontrándose la respuesta final pedida:

$\mathbf{v}_{solución}$=$[276{,}3\frac{kg}{h},\ 276{,}3\frac{kg}{h},\ 1800\frac{kg}{h},\ 1800\frac{kg}{h},\ 102885{,}3\frac{kJ}{h},\ 0\frac{kJ}{h},\ 0\frac{kJ}{h}]$

En este ejemlo, como se ve al comparar con la solución anterior, la transferencia de calor por condensación es más eficiente. Con Benceno líquido (transferencia de calor por calor sensible), se requieren 5,64 veces lo que con Benceno vapor.

4.1.3. Disolución y Concentración de Soluciones: Uso del Calor de Solución y Gráficos Entalpía-Composición

Idealmente, se considera que al preparar una solución o mezcla de dos o más sustancias, el contenido energético del producto es idéntico al contenido energético de sus constituyentes, tomados de acuerdo con la proporción en la que coexisten en la solución o mezcla. En términos de Entalpía, y considerando flujos másicos, esta situación puede formularse para una mezcla binaria de A y B como:

$$\widehat{H}_{Mezcla-IDEAL} = w_A * \widehat{H}_A + w_B * \widehat{H}_B$$

donde $w_A = \frac{masaA}{masaTotal}$, $w_B = \frac{masaB}{masaTotal}$, son las fracciones másicas de los componentes de la mezcla. Sin embargo, esta idealidad no es válida para la mayoría de soluciones y mezclas. Por el contrario, suele ocurrir que el producto tienen un contenido energético diferente al ponderado de sus constituyentes, por lo tanto (y siguiendo con la mezcla binaria A y B mencionada), la situación real será:

$$\widehat{H}_{Mezcla} = w_A * \widehat{H}_A + w_B * \widehat{H}_B + \Delta\widehat{H}_{Mezcla} = \widehat{H}_{Mezcla-IDEAL} + \Delta\widehat{H}_{Mezcla}$$

La manera en la que se presentan datos del comportamiento real de las mezclas en la literatura va desde tablas que reportan $\Delta\widehat{H}_{Mezcla}$ a diferentes condiciones, hasta cartas que representan el equilibrio de las soluciones formadas a diferentes concentraciones. A estas últimas se les denomina gráficos Entalpía-Composición, y resultan de gran utilidad puesto que adicionalmente muestran las líneas de equilibrio entre el líquido saturado y la fase vapor. En estos gráficos se pueden leer tanto concentraciones en la fase líquida como en la fase vapor, por lo tanto aportan ecuaciones adicionales para los balances de materia y energía del sistema.

Ejemplo 4.3:

Las soluciones Amoníaco-Agua son con frecuencia usadas para la limpieza de algunos equipos en la industria de procesos. Generalmente, la empresa compra a granel Amoníaco concentrado (90 % en peso NH_3 en agua) y a partir de esta solución prepara las soluciones de lavado. Uno de los procedimientos de preparación se ilustra en el Diagrama de flujo de Proceso (DP) de la Figura 4.4. El grupo de diseño de la planta ha propuesto la operación a las condiciones dadas en el DP, tomando amoníaco concentrado desde un tanque de almacenamiento (que tiene la presión justa para mantener la solución a $27°C$) y mezclándolo con agua que se bombea a $42psig$ desde un tanque de servicio donde está a $25°C$. La homogenización se realiza en un mezclador estático, del cual sale la solución amoniacal al 40 % en peso. Puesto que el amoníaco concentrado llega a más presión que el agua, la corriente de amoníaco 90 % en peso se hace pasar por una válvula de expansión adiabática, donde se descomprime hasta $42psig$, justo antes de entrar al mezclador. La operación de la válvula se puede considerar adiabática (no entra ni sale calor) debido a su tamaño (es muy pequeño el tramo en el cual el fluido pierde su presión). Adicionalmente, se considerará todo el sistema térmicamente aislado (tubería y equipos). Si el flujo nominal de solución amoniacal de limpieza es de $84\frac{kg}{min}$, ¿Cuales son los valores de flujos másicos, energéticos, temperaturas y composiciones de todas las corrientes en el proceso?, ¿Son coherentes los valores de la solución de salida que propone el grupo de ingeniería de la planta con el supuesto de $P_{Salida} = 35psig$?

Solución:

De acuerdo con el Algoritmo de solución propuesto, el primer paso es la comprensión del problema. En este caso, desde el DP mostrado en la Figura 4.4 resulta clara la función misma del proceso: producir una solución amoniacal. Lo que es importante de resaltar es el papel de la válvula de expansión, que permite igualar las presiones de los dos fluidos que formarán la solución en el mezclador estático ($42psig$). La condición adiabática de la válvula implica que no habrá cambio de fase en la solución al descomprimirse, por lo que se considera que sigue líquida a la entrada del mezclador. Como es obvio, los datos de entalpía, de concentración y las condiciones termodinámicas de la solución $NH_3 - H_20$ se deben leer en una carta Entalpía-Concentración para esta solución [Perry, 1984].

El paso 2 del algoritmo establecido en la sección 3.2.1, indica la realización del Diagrama de flujo en Bloques, el cual se muestra en la Figura 4.5. Nótese que la válvula se representó por un sólo bloque, así como el mezclador. Este paso del algoritmo se completa con la transcripción de los datos del DP a este DF. Además, ahí mismo se numeraron y nombraron las corrientes, usando la letra $\dot{m}$ que indica flujos en unidades másicas y subíndices numéricos para cada corriente.

El paso 3 sugiere la demarcación de los sistemas a analizar. Tales sistemas se ven en la Figura 4.6, que no es más que la figura anterior con los tres sistemas a analizar marcados con líneas punteadas: Válvula de Expansión Adiabática (Sistema I, S_I), Mezclador Estático (Sistema II, S_{II}) y Sistema Total, S_{TOTAL}.

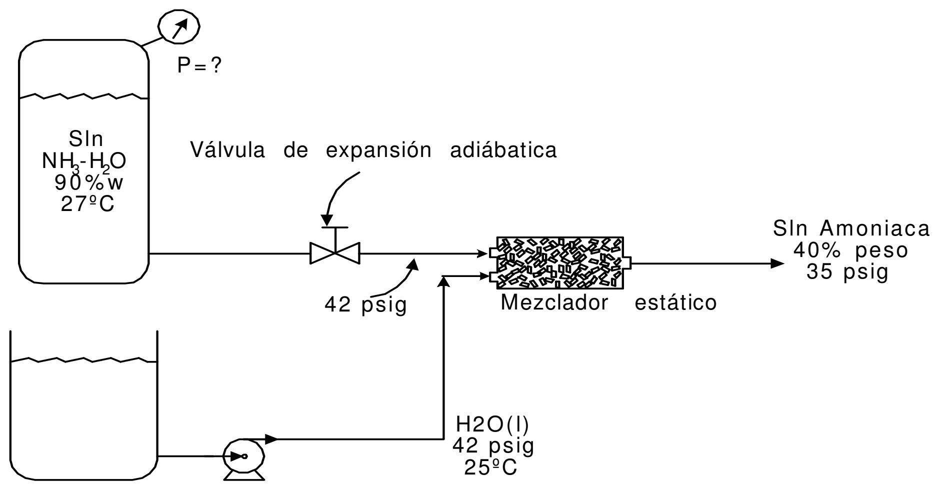


Figura 4.4: Diagrama de flujo de Proceso (DP) para la preparación de la solución aminiacal.

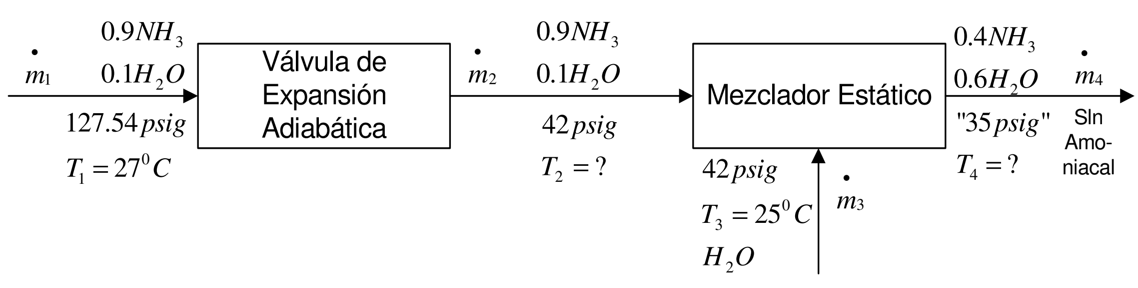


Figura 4.5: Diagrama de Flujo en Bloques (DF). Proceso de preparación solución amoniacal.

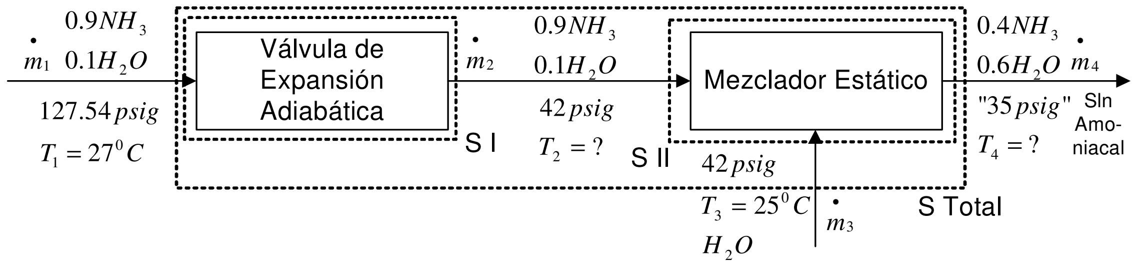


Figura 4.6: Diagrama de Flujo con los sistemas demarcados.

En el paso 4 se completa la TA para los balances de materia y energía del proceso.

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS		#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
SI VÁLVULA DE EXPANSIÓN	Materia Total (No hay interacción másica)	1	----	0	$\dot{m}_1, \dot{m}_2$		2	B. Materia Soluble Con B.C.	Sist. Tot.	Acoplados
	Subtotal B. Materia →	1	Subtotal Otras Ecs. →	0	1	← Totales B. Materia →	2		Sí con B.C.	
	Energía Balance General	1	dQ/dt=0 $T_1 = 27^\circ C$ $P_2 = 42\,psig$ $(90\% Am - H_2 0)$ Ver Nota abajo	3	dW/dt, dQ/dt, T_1, T_2		4	B. Energía Sí		NO
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ecs. →	3	4	← Totales B. Energía →	4			
	TOTAL Balances →	2	TOTAL Otras Ec. →	3	5	← TOTALES SISTEMA →	6			

Nota: Esta presión permite encontrar las propiedades de la mezcla 90% Amoníaco – 10% Agua en una carta de Entalpía composición para dichas soluciones. Es decir, P_2 y T_2 están ligadas a través de dicha carta.

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS		#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
SII MEZCLADOR ESTÁTICO	Materia H_2O $Total$	2	--------	0	$\dot{m}_2, \dot{m}_3, \dot{m}_4$		3	B. Materia Soluble con B.C.	Sist. Tot. NO	Acoplados NO
	Subtotal B. Materia →	2	Subtotal Otras Ecs. →	0	2	← Totales B. Materia →	3			
	Energía Balance General	1	dW/dt=0 dQ/dt=0 $T_3 = 25^\circ C$ $P_2 = 42\,psig$ $90\%\,Am - H_2O$	4	dW/dt, dQ/dt, T_2, T_3, T_4		5	B. Energía Sí		
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ecs. →	4	5	← Totales B. Energía →	5			
	TOTAL Balances →	3	TOTAL Otras Ec. →	4	7	← TOTALES SISTEMA →	8			

Nota: No se coloca como dato T4=f(Carta, P4), puesto que el dato de presión de salida fue supuesto por los ingenieros, y es justamente lo que tenemos que comprobar que haya sido bien determinado.

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS		#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
S Total	Materia H_2O $Total$	2	------	0	$\dot{m}_1, \dot{m}_3, \dot{m}_4$		3	B. Materia Soluble con B.C.	Sist. Tot. Sí con B.C.	Acoplados NO
	Subtotal B. Materia →	2	Subtotal Otras Ecs. →	0	2	← Totales B. Materia →	3			
	Energía Balance General	1	dW/dt=0 dQ/dt=0 $T_3 = 25^\circ C$ $T_1 = 27^\circ C$	4	dW/dt, dQ/dt, T_1, T_3, T_4		5	B. Energía Sí		
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ecs. →	4	5	← Totales B. Energía →	5			
	TOTAL Balances →	3	TOTAL Otras Ec. →	4	7	← TOTALES SISTEMA →	8			

Nota: No se coloca como dato T4=f(Carta, P4), puesto que el dato de presión de salida fue supuesto por los ingenieros, y es justamente lo que tenemos que comprobar que haya sido bien determinado.

El paso 5 establece un mapa de solución para los balances. Como se ve de la TA previa, todos los sistemas resultan solubles y desacoplados, por lo que la decisión para formar el mapa de solución viene del número de ecuaciones en cada sistema. Por ejemplo, si se soluciona primero S_I, se tiene un problema en R^2 para el balance de masa y luego un sistema en R^4 para el balance de energía. Si en cambio se empieza solucionando S_{II} ó S_{Total} se tendrá un problema en R^3 para la masa y uno en R^5 para la energía. Por lo tanto, sea el mapa de solución: $BC \rightarrow S_I \rightarrow S_{II} \dashrightarrow S_{Total}$.

El paso 6 y final, es el planteamiento de los balances para cada uno de los Sistemas planteados, siguiendo el orden dado en el mapa de solución hallado en el paso anterior. Para el ejemplo que nos ocupa este paso es:

SISTEMA S_I (Válvula de Expansión Adiabática)

BALANCE DE MATERIA (Trivial):

Balance Total (Note que no hay interacción másica): (1) $\dot{m}_1 = \dot{m}_2$. Tomando como BC el flujo de entrada, por ejemplo $100\frac{kg}{min}$, en un minuto de operación en estado estacionario, se tiene $\dot{m}_1 = 100$. Con esta BC la solución de la ecuación (1) es trivial $\dot{m}_1 = 100\frac{kg}{min}$.

BALANCE DE ENERGÍA:

Balance General: (2) $\frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} + \dot{m}_1\widehat{H}_1 - \dot{m}_2\widehat{H}_2 = 0$

Otras Ecuaciones: (3) $\frac{dQ}{dt} = 0$ (Expansión Adiabática!)

(4) $T_1 = 27°C$

(5) $P_2 = 42psig$

Como se ve, este sistema tiene cuatro ecuaciones y seis incógnitas ($\dot{m}_1$, $\dot{m}_2$, $\frac{dQ}{dt}$, $\frac{dW}{dt}$, $\widehat{H}_1$ y $\widehat{H}_2$), pero como $\dot{m}_1$y $\dot{m}_2$ ya se conocen, queda un sistema 4x4 que tiene solución única en R^4. Lo primero es que usando los datos dados se llega a:

$-\frac{dW}{dt} + \dot{m}_1\widehat{H}_1 - \dot{m}_2\widehat{H}_2 = 0 \Longrightarrow \frac{dW}{dt} = 100(\widehat{H}_1 - \widehat{H}_2)$, siendo éste el trabajo o energía perdida cuando el fluido cruza la restricción impuesta por la válvula y se expande sin tomar ni entregar calor a los alrededores (el tramo de la válvula es muy corto). Los valores de las entalpías de las soluciones $\widehat{H}_1$ y $\widehat{H}_2$ se leen en un diagrama Entalpía-Concentración para el $NH_3 - H_20$ como el dado en [Perry, 1984]. Ahí se encuentra que una solución 90 $\%w$ amoníaco en agua a $27°C$, para mantenerse líquida debe almacenarse a una presión igual o superior a $10\frac{kgf}{cm^2}$ *absolutos*. Esta será la presión del tanque de almacenamiento que se tomará en el problema, que aquí se convierte a *psig*, unidad más usual en la industria, tomando la presión atmosférica estándar:

$$P = (10\frac{kgf}{cm^2}abs \times \frac{98{,}0665kPa}{1kgf/cm^2} \times \frac{14{,}696psi}{101{,}32499kPa}) - 14{,}696psi\rfloor_{UnidadesManométricas} = 127{,}5379psig$$

Además, se lee para ese punto una Entalpía de la Mezcla $\widehat{H}_1 = 87\frac{kcal}{kg} \times \frac{4{,}184kJ}{1kcal} = 364\frac{kJ}{kg}$. Es fácil en este punto verificar la noidealidad de la solución. Primero se lee de la misma carta que a $27°C$ (no se consideran efectos de presión) la Entalpía del agua líquida es $\widehat{H}_{H_2O} = 30\frac{kcal}{kg} = 125{,}52\frac{kJ}{kg}$ y para el amoníaco a $27°C$ (tampoco se considera el efecto de la presión) se tiene $\widehat{H}_{NH_3} = 105\frac{kcal}{kg} = 439{,}32\frac{kJ}{kg}$. Si la solución fuera ideal: $\widehat{H}_{1IDEAL} = 0{,}1 \times \widehat{H}_{H_2O} + 0{,}9\times\ \widehat{H}_{NH_3}$, haciendo la ponderación por las fracciones másicas, lo que da $\widehat{H}_{1IDEAL} = 0{,}1 \times 125{,}52 + 0{,}9 \times 439{,}32 = 407{,}94\frac{kJ}{kg}$, que resulta ser diferente del $\widehat{H}_1 = 364\frac{kJ}{kg}$ leído de la carta. Nótese que el error en porcentaje que se cometería frente al dato real sería de $e\,\% = \frac{407{,}94-364}{364} \times 100 = 12{,}07\,\%$.

La misma solución 90 $\%w$ amoníaco en agua pero ahora a una presión de (conversión para leer en la carta) $P = (42psig + 14{,}696psi\rfloor_{UnidadesAbsolutas}) \times \frac{101{,}32499kPa}{14{,}696psi} \times \frac{1kgf/cm^2}{98{,}0665kPa} = 3{,}98611\frac{kgf}{cm^2}$, tiene una temperatura de $T_2 = 0°C$ y una Entalpía de $\widehat{H}_2 = 56\frac{kcal}{kg} = 234{,}3\frac{kJ}{kg}$. Es posible entonces resolver la ecuación de Energía $\frac{dW}{dt} = 100(\widehat{H}_1 - \widehat{H}_2) = 100\frac{kg}{min}(364 - 234{,}3)\frac{kJ}{kg} = 12970\frac{kJ}{min} = 216{,}17kW$. Así queda resuelto el Sistema I, que como pudo verse no habría requerido de ningún balance, bastando con leer los valores de Entalpía de la gráfica Entalpía-Concentración de las soluciones Amoníaco-Agua.

SISTEMA S_{II} (Mezclador)

BALANCE DE MATERIA:

Balance de Agua: (1) $w_{H_2O,2}\dot{m}_2 + w_{H_2O,3}\dot{m}_3 = w_{H_2O,4}\dot{m}_4$

donde $w_{H_2O,\,i}$ es la fracción másica del agua en la corriente i-esima.

Balance Total: (2) $\dot{m}_2 + \dot{m}_3 = \dot{m}_4$

Este sistema tiene dos ecuaciones y tres incógnitas ($\dot{m}_2$, $\dot{m}_3$ y $\dot{m}_4$), pues las fracciones másicas $w_{H_2O,\,i}$ son datos del problema. Adicionalmente, como ya $\dot{m}_2$ se conoce de la solución de S_I, queda un sistema 2×2 que tiene solución única en R^2. Se encuentra que reemplazando los datos y (2) en (1):

$$0{,}1 \times 100 + 1{,}0 \times \dot{m}_3 = 0{,}6 \times (100 + \dot{m}_3) \Longrightarrow 10 + \dot{m}_3 = 60 + 0{,}6\dot{m}_3 \Longrightarrow \dot{m}_3 = \frac{50}{0{,}4} = 125\frac{kg}{min}.$$

Con este dato se encuentra, usando (2), que $\dot{m}_4 = 225\frac{kg}{min}$. Con esto se termina el balance de matería de S_{II}.

BALANCE DE ENERGÍA:

Balance General: (3) $\frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} + \dot{m}_2\widehat{H}_2 + \dot{m}_3\widehat{H}_3 - \dot{m}_4\widehat{H}_4 = 0$

Otras Ecuaciones: (4) $\frac{dQ}{dt} = 0$ (Mezclador aislado térmicamente)

(5) $\frac{dW}{dt} = 0$ (No existe trabajo de eje)

(6) $T_3 = 25°C$

Como se ve, este sistema tiene cuatro ecuaciones y cinco incógnitas ($\frac{dQ}{dt}$, $\frac{dW}{dt}$, T_2, T_3 y T_4), pero como ya T_2 se leyó del diagrama Entalpía-Concentración en el Sistema anterior, $T_2 = 0°C$, queda un sistema 4x4 que tiene solución única en R^4. Además, ya previamente se encontró $\widehat{H}_2 = 234{,}3\frac{kJ}{kg}$. Usando todos estos datos se llega a:

$$\dot{m}_2\widehat{H}_2 + \dot{m}_3\widehat{H}_3 - \dot{m}_4\widehat{H}_4 = 0; \Longrightarrow$$

$$100\frac{kg}{min} \times 234{,}3\frac{kJ}{kg} + 125\frac{kg}{min} \times \widehat{H}_3\frac{kJ}{kg} - 225\frac{kg}{min} \times \widehat{H}_4\frac{kJ}{kg} = 0;$$

dónde las únicas incógnitas son las entalpías de las corrientes 3 y 4. La entalpía de la corriente 3 puede leerse de cualquier tabla de propiedades para el agua, pues se considera una corriente de sustancia pura. Lo otro, sería leerla directamente de la gráfica Entalpía-Concentración para el amoníaco-agua. Aquí debe recordarse que en caso de leer la Entalpía del agua de otra fuerte de información, deberá corregirse para que tenga el mismo cero equivalente que tiene la gráfica Entalpía-Concentración que se ha venido usando [Perry, 1984]. Esta gráfica dice en su comentario que los valores de referencia son: Entalpía del agua líquida a $0°C = 0{,}0\frac{kcal}{kg}$ y Entalpía del amoníaco líquido a $-77°C = 0{,}0\frac{kcal}{kg}$. Por ejemplo, si los valores de Entalpía para el agua se toman de una tabla cuyo valor de referencia es: Entalpía del agua líquida a $15°C = 0{,}0\frac{kcal}{kg}$, deberá adicionarse a cada valor leído de esta fuente, el valor de entalpía a $15°C$ que se reporta en la gráfica Entalpía-Concentración que estamos trabajando. De este modo, leyendo en la fuente alterna $\widehat{H}_{H_2O,25°C}\rfloor_{FuenteAlterna} = 17{,}98\frac{btu}{lb} \times \frac{1{,}055kJ}{1btu} \times \frac{2{,}204lb}{1kg} = 41{,}807\frac{kJ}{kg}$; debemos adicionar el valor de entalpía leído en la gráfica Entalpía-Concentración del amoníaco-agua para agua a $15°C$ (valor de referencia para la fuente alterna), el cual da: $\widehat{H}_{H_2O,15°C}\rfloor_{GráficoH-Conc.} = 15\frac{kcal}{kg} \times \frac{4{,}184kJ}{1kcal} = 62{,}22\frac{kJ}{kg}$.

De este modo $\widehat{H}_3 = 41{,}807 + 62{,}22 = 104{,}03\frac{kJ}{kg}$. Con este valor es posible ahora de la ecuación de energía despejar la Entalpía de la corriente 4:

$100\frac{kg}{min} \times 234{,}3\frac{kJ}{kg} + 125\frac{kg}{min} \times 104{,}03\frac{kJ}{kg} = 225\frac{kg}{min} \times \widehat{H}_4\frac{kJ}{kg} \Longrightarrow \widehat{H}_4 = 161{,}93\frac{kJ}{kg}$. Este valor de Entalpía se puede utilizar junto con la concentración de la solución a la salida del mezclador ($w_{NH_3,4} = 0{,}4$) para leer la temperatura a la que estará la mezcla asumiendo mezcla adiabática. Para usar el gráfico Entalpía-Concentración se convierte $\widehat{H}_4 = 161{,}93\frac{kJ}{kg} \times \frac{1kcal}{4{,}184kJ} = 38{,}7\frac{kcal}{kg}$. El valor leído es $T_4 = 60°C$ y una presión de $6\frac{kgf}{cm^2} absolutos$, que equivalen a $70{,}3psig$. Como se ve, este valor de presión es el mínimo para que la solución esté como líquido, por lo tanto a cualquier valor de presión por debajo de $70{,}3psig$ la solución empezará a vaporizarse. Como el grupo de ingeniería de la planta propone que la mezcla salga del mezclador a $35psig$ (contando ya con aproximadamente $7psi$ de pérdidas por fricción en el mezclador), el diseño no operará bien por la vaporización que habrá. Una propuesta para mantener líquida la solución es por ejemplo retirar calor, para que la mezcla salga a $38°C$. En este caso la presión mímima para mantener líquida la solución es $3{,}3\frac{kg}{cm^2} = 32{,}2psig$, presión inferior a los $35psig$ que propone el grupo de ingeniería. Finalmente, se puede llevar el resultado todo a la "escala" del valor dado para el flujo nominal de solución amoniacal de limpieza $84\frac{kg}{min}$. De este modo, sin dar las concentraciones puesto que todas eran datos, la solución final es:

$\mathbf{v}_{BC} = [\overset{\bullet}{m}_1 = 100\frac{kg}{min}, \overset{\bullet}{m}_2 = 100\frac{kg}{min}, \overset{\bullet}{m}_3 = 125\frac{kg}{min}, \overset{\bullet}{m}_4 = 225\frac{kg}{min}, \frac{dW}{dt} = 216{,}17kW]$.

Para la conversión de $\mathbf{v}_{BC}$ al valor de caudal de solución amoniacal dado en el problema ($84\frac{kg}{min}$), se debe multiplicar la parte homogénea (en este caso todo el vector) de $\mathbf{v}_{BC}$ por el factor de conversión $\frac{ValorDado}{Valo_\overset{\bullet}{m}_4} = \frac{84kg/min}{225kg/min} = 0{,}37$, encontrándose la respuesta final pedida:

$\mathbf{v}_{solución}$=[$37{,}333\frac{kg}{h}$, $37{,}333\frac{kg}{h}$, $46{,}667\frac{kg}{h}$, $84\frac{kg}{h}$, $80kW$].

4.1.4. Secado y Humidificación de Gases.

Es este un caso especial de dilución-concentración de soluciones muy utilizado a nivel industrial: el secado y humidificación de gases (particularmente Aire). Es por eso por lo que aquí se le dedica un espacio un poco mayor a la explicación de los principios que rigen el fenómeno. En esta operación ocurre una transferencia de materia y una transferencia de energía (calor) entre dos fases: un líquido puro y un gas (no condensable e insoluble en el líquido), cuando éstas se ponen en contacto. El propósito de tal contacto puede ser la humidificación del gas, el enfriamiento del líquido, la deshumidificación del gas y el enfriamiento del gas. La materia que se transfiere entre las dos fases (líquido y gas) es siempre la sustancia que constituye el líquido (o el solvente en caso de ser una solución), bien sea que se vaporice desde el líquido o que se condense desde el gas. Como en cualquier problema de transferencia de materia, el equilibrio entre las fases es un dato crucial en el entendimiento y cuantificación del fenómeno. Pero en este caso resulta indispensable una evaluación precisa de la transferencia de energía, debido a la coexistencia de un fenómeno energético asociado a la transferencia de masa (por evaporación o condensación). En cuanto al equilibrio entre el líquido y su vapor, la curva de presión de vapor brinda información valiosa, mientras que el contenido energético de las fases involucradas en el fenómeno se cuantifica usando sus Entalpías. Para el equilibrio líquido vapor de una sustancia pura, basta recordar que la relación $T - P$ se puede representar en un diagrama como el de la Figura 4.7.

Se ven en el diagrama tres curvas: la que va de S a Tri, que separa las zonas Sólido-Vapor; la que va de L a Tri, que separa las zonas Líquido-Sólido; y finalmente la curva que va de Tri a Cri, la

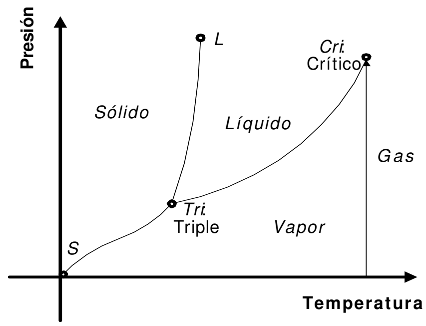


Figura 4.7: Diagrama T-P para una sustancia pura.

cual separa las zonas de Líquido-Vapor. Dos puntos son interesantes de resaltar en la Figura. El primero es el punto Tri, que se conoce como punto triple, puesto que a T_{Tri} y P_{Tri} coexisten las tres fases de la sustancia: Sólido, Líquido y Vapor. El otro punto es el punto Cri, conocido como el punto crítico, puesto que a partir de ese punto (T_{Cri}, P_{Cri}), no es posible diferenciar el líquido del vapor. La sustancia a temperaturas mayores que T_{Cri} se denomina un gas (ya no vapor), puesto que manteniendo esta condición de temperatura, no es posible volverla líquida mediante aumentos de presión. Todos los puntos sobre las curvas mencionadas representan valores de equilibrio entre fases. Por ejemplo, cualquier punto sobre la curva Tri a Cri, representa equilibrios líquido-vapor. A esta curva también se le conoce como la curva de puntos de burbuja, curva de ebullición o curva de temperatura-presión de vapor (P_V). Cuando se toma una presión de $1atm$, ($P_V = 1atm$) la temperatura correspondiente sobre dicha curva es la temperatura normal de ebullición y a este punto se le conoce como el punto normal de ebullición para la sustancia. Adicionalmente, cada punto sobre esta curva tiene asociado un Calor Latente de cambio de fase (en este caso vaporización-condensación) $\lambda_{Vap.}$ a temperatura constante. Para muchas sustancias típicas de los procesos industriales existen tablas y gráficas en las cuales se consigna toda la información antes mencionada. Sin embargo, vale la pena resaltar que existen formulaciones para el cálculo de la presión como función de la temperatura: $P_V = f(T)$, con parámetros particulares para cada sustancia. Entre ellas se distinguen la ecuación de Clusius-Clapeyron:

$$\ln P_V = -\frac{\lambda_{Vap.}}{RT} + B \tag{4.1}$$

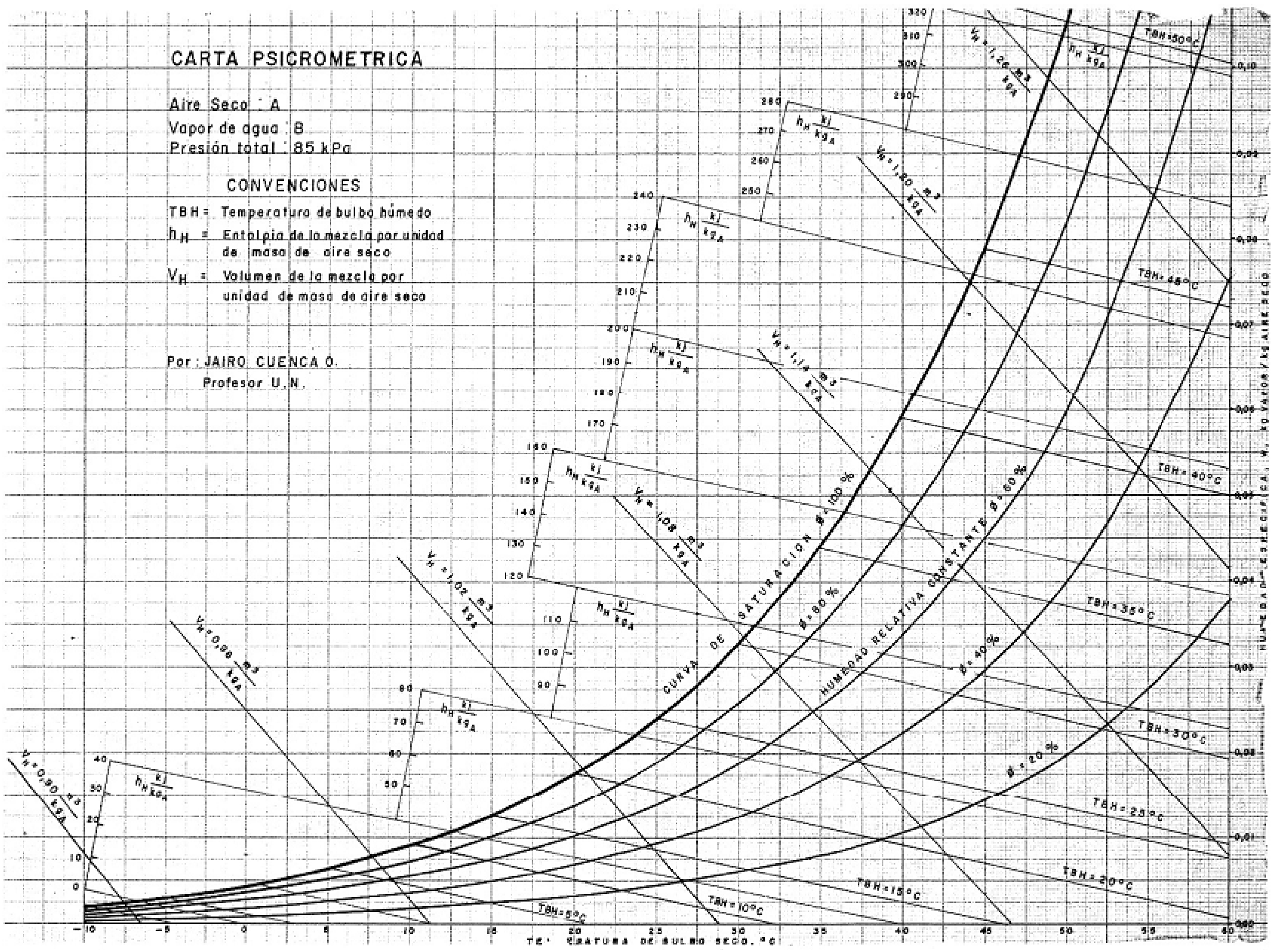
donde R es la constante universal de los gases y B es un parámetro característico de cada sustancia. La otra ecuación a destacar es la de Antoine:

$$Log_{10} P_V = A - \frac{B}{T + C} \tag{4.2}$$

donde A, B y C son parámetros propios de cada sustancia. En [Reklaitis y Scheneider, 1986; Felder y Rosseau, 1991], se presentan valores para los parámetros de la ecuación de Antoine de algunas sustancias de uso frecuente en procesos industriales. Existen además un grupo de gráficos para T $vs.$ P_V que resultan útiles cuando no se cuenta con los parámetros de las ecuaciones anteriores para

la sustancia que se trabaja. Se destacan los diagramas de Cox y los gráficos de Duhring [Felder y Rousseau, 1991].

Como primer contacto con la operación de secado y humidificación, considérese la Figura **??**, en la cual se muestra una versión particular del Gráfico Entalpía-Concentración para el sistema Aire-Agua a la presión atmosférica de Medellín [Cuenca, 1985]. Este tipo especial de gráfica se denomina Carta Psicrométrica. En ella se representa la relación Aire-Agua con muchos más datos de los que se acostumbra presentar en los diagramas Entalpía-Concentración. Adicionalmente, la concentración de las mezclas se da como Humedad Absoluta ($h_A = [\frac{kgAgua}{kgAireSeco}]$) en el eje de la ordenada, mientras que en el eje de la abcisa se presenta la temperatura. Como líneas diagonales se ubican los valores de Entalpía de la mezcla $\widehat{H}_{mezcla}$ en la saturación. También diagonales, pero con mayor pendiente, se da como dato adicional el volumen de la mezcla, denominado Volumen Húmedo (V_H). Se evidencia la manera tan particular en la que se presenta este gráfico de equilibrio o gráfica Entalpía-Concentración para el sistema Aire-Agua, todo debido a la utilización final de la información contenida en la Carta Psicrométrica. Tal organización de la información facilita sobremanera los cálculos de transferencia de calor y materia. Además, simplifica los balances en equipos y procesos que operen con el sistema Aire-Agua. Es por lo tanto totalmente aceptable la apariencia tan alejada de la carta psicrométrica de los gráficos Entalpía-Concentración típicos. Se verá cuando se utilice, que dicha carta es una herramienta valiosa en la resolución de problemas de secado, humidificación, enfriamiento y acondicionamiento de aire. La carta psicrométrica de Aire-Agua relaciona las características propias del aire húmedo, que resultan ser fundamentales para el análisis y diseño de condiciones y procesos que involucran la presencia de aire húmedo. La manera como están relacionadas dichas características en la carta permiten determinar con gran facilidad sus valores a las condiciones establecidas de un proceso dado.



Carta psicromética para Medellín. Tomada del Original del Profesor Jairo Cuenca Oviedo-UNal Med.

Cuando se realizan balances utilizando la carta psicrométrica, debe recordarse que la concentración, Entalpía y volumen húmedo siempre se dan con base en una unidad de masa de Aire Seco (A_s), puesto que es la sustancia que no cambia al pasar por el sistema. Esto resulta muy distinto de las acostumbradas fracciones másicas ($w_i = \frac{Masa\ de\ i}{Masa\ Total}$) o molares ($x_i = \frac{Moles\ de\ i}{Moles\ Totales}$) utilizadas como índices de concentración en los balances de materia y energía. Se recomienda trabajar directamente con las concentraciones por unidad másica de A_s que brinda la carta psicrométrica, puesto que no se justifica una conversión de unidades debido a que en estos procesos se mantiene siempre la misma base (1 unidad másica de A_s).

La condición límite que se señala en la carta psicrométrica es la mezcla a Saturación. En este punto, el Aire contiene como vapor la máxima cantidad de agua que puede retener sin que se condense. Algunos autores dicen que en esta condición la mezcla está en su punto de rocío, puesto que cualquier intento por adicionar más vapor de agua producirá condensación parcial en forma de rocío hasta reestablecer el equilibrio. Esta condición de saturación se alcanza cuando la presión parcial del vapor de agua en el aire iguala la presión de vapor del agua a la temperatura del sistema. La formulación usual para calcular la concentración de agua en la mezcla Aire-Agua, como humedad absoluta molar (Y) es:

$$Y = \frac{y_{Agua}}{y_{Aire}} = \frac{\frac{Moles\ Agua}{Moles\ Totales}}{\frac{Moles\ Aire}{Moles\ Totales}} = \frac{Moles\ Agua}{Moles\ Aire} = \frac{\text{PresiónParcialAgua}}{\text{Presión Parcial Aire}} = \frac{\overline{P}_{Agua}}{P - \overline{P}_{Agua}} \tag{4.3}$$

que al tomar la presión parcial del agua como presión de vapor resulta ser:

$$Y = \frac{P_{V\ Agua}}{P - P_{V\ Agua}} \tag{4.4}$$

Esta concentración convertida a unidades másicas, para obtener la humedad absoluta h_A reportada en las cartas psicrométricas, da:

$$h_A = Y * \frac{MM_{Agua}}{MM_{Aire}} = \frac{MM_{Agua}}{MM_{Aire}} * \frac{P_{V\ Agua}}{P - P_{V\ Agua}} \tag{4.5}$$

donde MM_{Agua} y MM_{Aire} son las masas moleculares del Agua y del Aire, respectivamente. Nótese que cuando la temperatura del sistema alcanza la temperatura de ebullición del líquido a la presión total del sistema (P), la humedad absoluta en la saturación tiende a infinito, subiendo a temperatura de bulbo seco constante ($T_{BS} = cte$), puesto que el denominador tiende a cero: $(P - \overline{P}_{V\ Agua}) \longrightarrow 0$. Esto debido a que el líquido ebulle cuando su Presión de Vapor iguala la Presión del sistema: $P_V = P$.

A parte de la condición de saturación, el aire puede contener menos cantidad de agua vaporizada ($h_A < h_{ASat}$) que la máxima posible, dada por la intesección de su temperatura con la curva de saturación. En este caso, se acostumbra hablar de mezclas insaturadas o parcialmente saturadas. En la carta psicrométrica esta condición se representa por curvas intermedias a diversos porcentajes de humedad absoluta, calculadas como un porcentaje de la humedad absoluta de la mezcla en la saturación, lo que se conoce como el porcentaje de Humedad Relativa ($\%\ H_R$) y se calcula usando:

$$\%H_R = \frac{Y}{Y_S} * 100 = \frac{h_A}{h_{ASat}} * 100$$

Algunas veces se define también la saturación relativa como el cociente entre la presión parcial actual del vapor y la presión parcial del agua a la temperatura actual de la mezcla: $\frac{\overline{P}_{Agua}}{P_{V\ Agua}} * 100$. Este porcentaje normalmente no se reporta en la carta psicrométrica, aunque algunos autores lo utilizan, principalmente en el cálculo y diseño de unidades para transferencia de masa [Treybal, 1980]. Nótese como este último valor es ligeramente diferente del $\%H_R$ comúnmente utilizado en la carta psicrométrica.

Hasta ahora, siempre nos hemos referido a la temperatura de la mezcla como aquella que se mide al ponerla en contacto con un termómetro común. Pero aparece otra medida de temperatura que resulta bastante interesante, denominada Temperatura de Bulbo Húmedo (T_{BH}), la cual está directamente asociada con el fenómeno de saturación de la mezcla. En adelante, para diferenciar las dos temperaturas, a la primera (la común o de medida típica) la denominaremos Temperatura de Bulbo Seco (T_{BS}). En la Figura 4.8 se presenta un esquema que ilustra la operación de los dos tipos de termómetro. Como se ve, para lograr las lecturas de las temperaturas de bulbo húmedo (T_{BH}) y bulbo seco (T_{BS}) de una mezcla Aire-Agua, se insertan en la corriente que tansporta la mezcla dos termómetros, uno de ellos recubierto con una mecha de material absorbente (por ejemplo tela

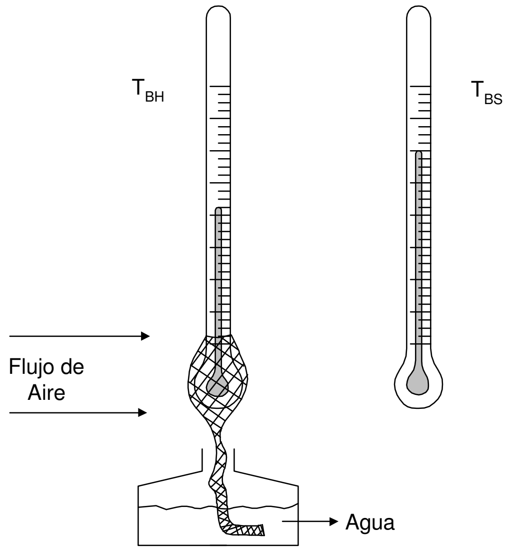


Figura 4.8: Principio de operación de un psicrómetro de termómetros de bulbo seco y bulbo húmedo.

de algodón libre de grasas, gomas o suciedad), mientras que el otro termómetro se deja desnudo. La mecha que recubre el termómetro de bulbo húmedo posee una cola tambien de algodón, que se mantiene sumergida en un recipiente con agua. De este modo se garantiza que por capilaridad el agua ascienda hasta la mecha y la mantenga húmeda. Suponiendo que el aire que circula alrededor de los dos termómetros no está saturado (puede soportar más vapor de agua del que actualmente contiene), alrededor de la mecha se producirá una capa de vapor-aire saturado a expensas del agua de la mecha. Puesto que esta capa límite es muy delgada y se está renovando permentemente por la velocidad del aire que rodea la mecha, desde ésta se evapora agua a una velocidad constante. Tal evaporación necesita una energía (calor de vaporización $\lambda_{Vap.}$) que la proporcionará el bulbo del termómetro (vidrio y mercurio) enfriándose. De este modo la indicación de temperatura será menor que la del termómetro sin mecha (bulbo seco). La diferencia en la lectura de los dos termómetros será mayor mientras menor sea el contenido de agua del aire que circula alrededor de la mecha, puesto que para lograr la capa límite saturada alrededor de la mecha, se requerirá una evaporación mayor de agua y por lo tanto se extraerá más energía del bulbo del temómetro.

Otra temperatura que caracteriza una mezcla es la Temperatura de Rocío o Punto de Rocío (T_R). Esta temperatura se refiere a la condición a la cual la mezcla empieza a condensar agua cuando es sometida a un enfriamiento a humedad absoluta constante, desde su condición inicial. Esto es lógico puesto que a medida que se disminuye la temperatura de la mezcla, menor es su capacidad de retener agua. Por lo tanto, llegará un momento en el cual el agua que actualmente contiene la mezcla supera el máximo que puede sostener el aire a dicha temperatura (T_R), por lo tanto aparece la primera gota de líquido (rocío).

Como comentario final a esta discusión general sobre el diagrama Entalpía-Composición para las mezclas gas-vapor (particularmente la carta psicrométrica para mezclas Aire-Agua), vale la pena pensar las opciones que existen de expresar una mezcla dada sobre la carta psicrométrica, de modo que todas sus propiedades queden definidas. Puesto que la carta es un arreglo bidimensional (dos ejes que dan figuras planas), es necesario dar dos condiciones de una mezcla Aire-Agua para que la carta nos entregue las demás propiedades de la mezcla. Esas dos condiciones pueden ser numéricas,

como se ve en el ejemplo ilustrado en la Figura 4.9 parte a, donde se dan como datos los valores de humedad absoluta $h_A = 0{,}028$ y de temperatura de bulbo seco $T_{BS} = 48^oC$; también se pueden dar una condición numérica y la otra simbólica, como se ve en el ejemplo ilustrado en la Figura 4.9 parte b, donde se dan como datos un valor $T_{BS} = 25{,}3^oC$ y la condición de *saturación* de la mezcla. Finalmente, algunas veces se da una condición numérica junto con una condición simbolica-numérica. Aunque esta última no corresponde al punto actual en el que se encuentra la mezcla, permite su caracterización al realizar el proceso indicado por la parte simbólica (lingüística) de la condición. Por ejemplo, en la Figura 4.9, parte c, se muestra un mezcla que se caracteriza por tener un porcentaje de Humedad Relativa $\%H_R = 75\,\%$ y un punto de rocío o Temperatura de Rocío $T_R = 22^oC$. Nótese cómo la parte simbólica: "punto de rocío" junto con su complemento numérico 22^oC, indican que la mezcla actual Aire-Agua presenta su primer gota de rocío (agua condensada) cuando llega a una temperatura de 22^oC, al ser sometida a un proceso de enfriamiento a humedad absoluta constante. A continuación se presentan algunos problemas que permiten apreciar la utilidad de la carta psicrométrica.

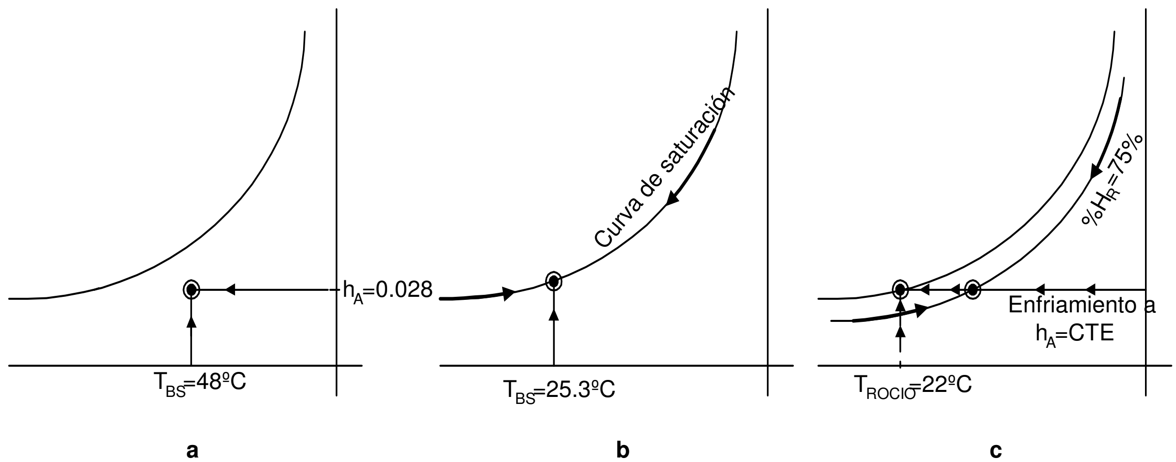


Figura 4.9: Opciones para expresar una mezcla en la carta Psicrométrica. a. Temperatura de Bulbo Seco y Humedad Absoluta. b. Temperatura de Bulbo Seco y 100 % de saturación. c. Temperatura de Rocio y % de Humedad Relativa.

Ejemplo 4.4:

Cuales serán las características de una mezcla aire-agua que está a 50^oC y contiene $0{,}030\frac{kg\ Agua}{kg\ Aire\ Seco}$ a la presión atmosférica de Medellín?

Solución:

Se utiliza la carta psicrométrica para las condiciones de Medellín. Con los datos suministrados está totalmente definida la mezcla aire-agua. Tomando $T_{BS} = 50^oC$ y $h_A = 0{,}030$, es posible leer en la carta psicrométrica para Medellín los siguientes datos:

1. Interpolando entre las curvas de $\%H_R$ 20 % y 40 % se obtiene que la mezcla tiene $\%H_R = 30\,\%$. También es posible calcular el $\%H_R$ leyendo la humedad absoluta que tendría la mezcla saturada a la misma T_{BS} directamente de la carta: $h_{ASat} = 0{,}105\ \frac{kg\ Agua}{Kg\ Aire\ Seco}$, por lo tanto $\%H_R = \frac{h_A}{h_{ASat}} \times 100 = \frac{0{,}030\frac{kg\ Agua}{kg\ Aire\ Seco}}{0{,}105\frac{kg\ Agua}{kg\ Aire\ Seco}} \times 100 = 28{,}6\,\%$.

2. La humedad absoluta molar Y se calcula despejándola de la ecuación 4.5: $Y = h_A \times \frac{MM_{Aire}}{MM_{Agua}}$, por lo tanto $Y = 0{,}030 \times \frac{29}{18} = 0{,}0483 \frac{kgmol \text{ Agua}}{kgmol \text{ AireSeco}}$.

3. La presión parcial del agua en la mezcla puede calcularse despejándola de la ecuación 4.4: $\overline{P}_{vAgua} = \frac{Y*P}{1+Y} = \frac{0{,}0483\times 8{,}5*10^4}{1{,}0483} = 3916\frac{N}{m^2}$

4. Utilizando la ecuación de Antoine para el Agua, se calcula su presión de vapor a 55^oC como $P_V = 15732\frac{N}{m^2}$. Por lo tanto la saturación relativa ($\frac{\overline{P}_{Agua}}{P_{V\ Agua}} \times 100$) será: $\frac{3916}{15732} \times 100 = 24{,}9\,\%$, que como se ve resulta ligeramente diferente del $\%H_R$.

5. El punto de rocío de la mezcla se lee trazando una línea recta a humedad absoluta constante desde el estado actual de la mezcla, hasta cortar la curva de saturación, con lo cual se lee $T_R = 27{,}6^oC$.

Ejemplo 4.5:

En el proceso de secado con aire se requiere disminuir el contenido de agua del aire para que tenga una buena capacidad de absorber la humedad que se va a extraer del material a secar. Esto se hace tanto si el aire es recirculado totalmente, como si se utiliza una mezcla de aire nuevo y aire ambiental para aprovechar parcialmente por recirculación, la energía invertida en el tratamiento del aire que sale del secador. En la Figura 4.10 se muestra un Diagrama de flujo de Proceso (DP) en el que se considera que todo el aire se recircula (situación poco frecuente si se seca con aire, pero típica si el gas de secado es otro). Asúmase que se tiene un aire húmedo (mezcla Aire-Agua) en el *punto A* (Figura 4.11) de la carta psicrométrica (salida del secador) con una Temperatura $T = T_{BS} = T_A$ y un porcentaje de Humedad Relativa $\%H_R = z\,\%$. Con el fin de reutilizar dicho aire, éste debe estar con una humedad absoluta $h_A = b$ y una temperatura $T_{BS} = T_C$. ¿Cómo se verá la trayectoria del proceso en la carta psicrométrica?

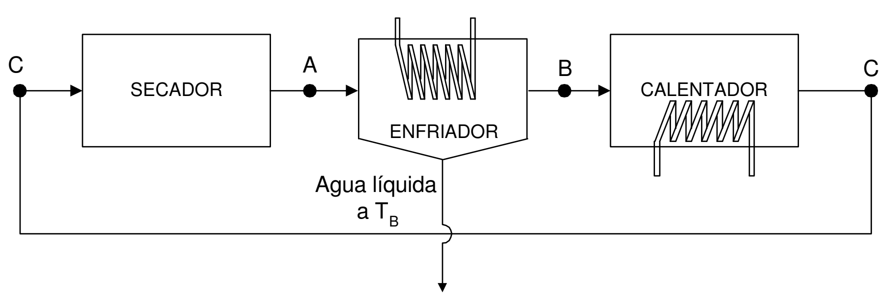


Figura 4.10: Diagrama de Flujo de Proceso (DP) del ejemplo, asumiendo secado con recirculación total del gas.

Solución:

Se puede iniciar el análisis con la etapa de enfriamiento, que consta de dos partes: la primera a humedad absoluta $h_A = a$ constante hasta tocar la curva de saturación en el *punto R*, lugar donde se alcanza una $T = T_{BS} = T_R$ (temperatura de rocío) y aparece la primera gota de agua líquida sobre cualquier superficie sólida en contacto con la mezcla, en este caso las paredes del enfriador y las del serpentín. Se continúa el enfriamiento sobre la línea de saturación de la carta

psicrométrica, a humeda absoluta variable y siempre menor que $h_A = a$, debido a la pérdida de agua por condensación que sufre la mezcla, hasta alcanzar en el *punto B* (salida del enfriador) una $T = T_{BS} = T_B$, donde se termina el enfriamiento. A partir de ese momento se inicia el calentamiento de la mezcla a humedad absoluta constante $h_A = b$ hasta alcanzar en el *punto C* (salida del calentador) una $T = T_{BS} = T_C$. En este punto el aire húmedo está listo para volver al secador y entrar en contacto con el material que está secando y reiniciar el ciclo. Para determinar cuanta humedad por kilogramo de aire seco se condensó hasta la temperatura T_B, se hace la diferencia de humedades absolutas $(h_A) = a - b$.

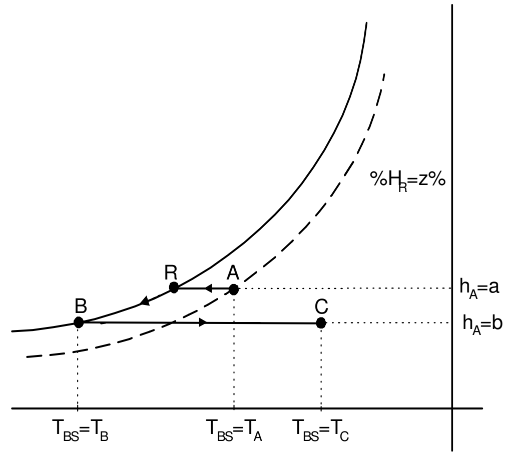


Figura 4.11: representación en la carta psicrométrica del ejemplo 3.5.

Para determinar la entalpía del punto A, se lee el valor de la línea de saturación adiabática (h_{Asat}) y a ese valor se le resta un valor de corrección de entalpía, debido a que dicho punto no corresponde a aire saturado. Esto porque el valor reportado en el extremo de la línea de saturación adiabática sólo es válido para los puntos que se encuentran sobre la curva de saturación. En el caso en que el punto A no se encuentre sobre una línea de saturación adiabática de la gráfica, se debe interpolar para determinar su valor. Esta corrección de entalpía es pequeña, aunque algunas cartas la tienen incluida como curvas de corrección. Algunas cartas (como la usada aquí para Medellín), no tienen dicha corrección, por lo que resulta mejor usar la ecuación para $\widehat{H}_{Mix}$ que se muestra a continuación. Debe resaltarse que las mencionadas curvas se obtienen al calcular el valor de la Entalpía de la mezcla usando el siguiente grupo de ecuaciones (se deja al lector la tarea de reconstruir dicho cálculo):

$$\widehat{C}_{p\ Mix} = \widehat{C}_{p\ AireSeco}[\tfrac{kJ}{kg\ AireSeco^{\circ}C}] + \widehat{C}_{p\ AguaVapor}[\tfrac{kJ}{kg\ AguaVapor^{\circ}C}] \times h_A[\tfrac{kg\ AguaVapor}{kg\ AireSeco}]$$

Se considera mezcla ideal, contando con la poca cantidad de vapor de agua presente en el aire. Usando los valores para $\widehat{C}_{p\ AireSeco}$ entre $0°C$ y $60°C$, (0,9979 y 1,012$[\frac{kJ}{kg°C}]$ respectivamente), que tienen una diferencia de apenas 1,7 %, se puede tomar un valor medio para $\widehat{C}_{p\ AireSeco} = 1{,}005[\frac{kJ}{kg°C}]$. Del mismo modo para el agua como vapor saturado, los valores para $\widehat{C}_{p\ AguaVapor}$ entre $0°C$ y $60°C$, (1,862 y 1,897$[\frac{kJ}{kg°C}]$ respectivamente), que tienen una diferencia de apenas 1,1 %, se puede tomar un valor medio para $\widehat{C}_{p\ AguaVapor} = 1{,}8795[\frac{kJ}{kg°C}]$. Así se obtiene la ecuación:

$$\widehat{C}_{p\ Mix} = (1{,}005 + 1{,}8725 \times h_A)[\tfrac{kJ}{kg\ AireSeco\ °C}]$$

Para el cálculo de la Entalpía de la mezcla, se formula (el lector debería recordar aquí el origen de esta ecuación!):

$$\widehat{H}_{Mix} = \int_{T_{Ref}}^{T_{BS}} \widehat{C}_{p\ Mix}(T)dT[\frac{kJ}{kg\ AireSeco}] + h_A[\frac{kg_AguaVapor}{kg\ AireSeco}] \times \lambda_{Vap\ Agua}[\frac{kJ}{kg\ AguaVapor}]$$

Tomando y reemplazando la formulación anterior para $\overline{C}_{p\ Mix}$ en la integral, usando además una

$T_{Ref} = 0°C$ en su evaluación, y considerando que los valores para λ_{Vap_Agua} entre $0°C$ y $60°C$, (2585,8 y 2398,2$[\frac{kJ}{kg}]$ respectivamente), tienen una diferencia de apenas 4,5 %, se puede tomar $\lambda_{Vap\ Agua}[\frac{kJ}{kg\ AguaVapor}] = 2492[\frac{kJ}{kg\ AguaVapor}]$, con lo cual la ecuación de Entalpía de la mezcla es:

$$\widehat{H}_{Mix} = [(1{,}005 + 1{,}8795 h_A) \times T_{BS}[= °C] + 2492 h_A] \frac{kJ}{kg\ AireSeco}$$

Al hacer pasar el aire a través de la sustancia a secar sin transferencia de Calor entre el sistema aire-agua y la sustancia a secar, el aire ganará humedad moviéndose por la línea de saturación adiabática que se corta con la línea de temperatura de bulbo seco que tiene el aire a la entrada. Esta línea de saturación adiabática es una línea recta con la siguiente ecuación, la que permite ubicar puntos de evolución de la humedad del aire hasta la saturación adiabática al final de la misma recta (sobre la curva de saturación):

$$h_{A\,2} = h_{A\,1} - 4{,}188754 \times 10^{-4}(T_{BS\,1} - T_{BS\,2})$$

Finalmente, y con el fin de dotar al lector con las ecuaciones que describen totalmente la psicrometría reportada en la carta para Medellín, se da la ecuación para calcular el Volumen específico (volumen húmedo V_H) de la mezcla:

$$V_H = [(0{,}00283 + 0{,}00456 h_A) \times (T_{BS} + 273{,}15)] \frac{m^3 Mezcla}{kg\ AireSeco} = \frac{1}{\rho_{Mix}}$$

Se deja al lector la verificación de los volumenes específicos de aire ($0{,}00283 \frac{m^3 Aire}{kg\ AireSeco}$) y del vapor de agua($0{,}00456 \frac{m^3 VaporAgua}{kg\ VaporAgua}$), ambos considerados gases ideales. En consecuencia, para calcular dichos volumenes por kilogramo se usa la ley de gas ideal con las respectivas masas moleculares ($MM_{Aire} = 29 \frac{kg}{kg-mol}$, $MM_{Agua} = 18 \frac{kg}{kg-mol}$) y la presión atmosférica de Medellín ($0{,}839 atm$).

Ejemplo 4.6:

Una torre de aspersión ("Spray" es su nombre común en la industria!), es un equipo al que entra aire por el fondo y sufre una humidificación adiabática hasta la saturación mientras asciende tomando contacto en contracorriente con las gotitas de líquido que van descendiendo. El objeto del contacto entre las fases es retirar parte del agua del líquido con el fin de concentrar la solución hasta una lechada o incluso hasta un sólido seco (el soluto originalmente disuelto en la solución). En un proceso como el de la Figura 4.10 se utiliza la torre de aspersión como secador (aire de entrada $T_{BS} = 55^oC$ y $h_A = 0{,}030 \frac{kg\ Agua}{kg\ AireSeco}$), para secar $325 \frac{kg}{h}$ de una solución 60 % en peso de un soluto b en agua, con la solución entrando a 25^oC por la cabeza de la torre. Si por el fondo de la torre se obtiene el sólido b seco a 30^oC y por diseño de la torre, el aire que se libera de la torre sale justo en su punto de saturación, calcule flujos másicos y calóricos, así como concentraciones y temperaturas en todo el proceso. Considere operación adiabática de todos los equipos. Tome entalpía del sólido seco a una temperatura de salida de 30_oC como $\widehat{H}_{Sólido\,Seco} = 420 \frac{kJ}{kg}$ y entalpía de la solución de b en la entrada calculada según $\widehat{H}_{Sln\,b\,Agua} = [1{,}5 \times T(^oK) + 22] \frac{kJ}{kg\,Sln}$. Suponga además que el valor de referencia (respecto del soluto b y el agua a 0^oC) para las dos fuentes de entalpía es el mismo

(15^oC).

Solución:

Con el ánimo de dejar al lector la solución de este ejemplo, para que ponga a prueba lo entendido hasta ahora del retiro de humedad del aire, tal vez lo único a recordar aquí es que las gotitas de líquido no intercambian calor con el aire que asciende hasta que este último no esté saturado. Precisamente, este es el motivo para que desde el diseño se busque que la saturación del aire se de justo cuando ya está en la parte superior de la torre, así no existe intercambio calórico entre el agua y el aire. Esto podría describirse como el efecto de "primero la transferencia de masa que la transferencia de calor".

4.2. Análisis en Procesos de Equipos Múltiples

Cuando la operación que se realiza no puede completarse en una sola etapa o resulta mucho más factible realizarla por pasos, se recurre a la utilización de múltiples equipos o etapas. En este caso, el análisis del proceso resulta más complejo debido a la interacción másica y energética de las corrientes involucradas. Al respecto, tales corrientes pueden clasificarse en cuatro categorías: Corrientes directas, corrientes de reciclo, corrientes de derivación y corrientes de purga. Cada una de estas corrientes cumple un papel particular en la operación del proceso. A continaución, y mediante Diagramas de Proceso, se ilustran estas corrientes.

4.2.1. Corrientes Directas

Como su nombre lo indica, este tipo de corrientes enlazan en el sentido entrada-salida dos equipos, transportando materia y energía entre ellos. Típicamente estas corrientes son las que alimentan los equipos y procesos, como se ve en la Figura 4.12, en la cual se ilustra un proceso de lixiviación de un material sólido granular, contenido en varios lechos fijos ubicados en paralelo. En este proceso todas las corrientes son directas: $\dot{m}_1$, $\dot{m}_3$, $\dot{m}_5$ y $\dot{m}_7$ son las entradas, mientras que $\dot{m}_2$, $\dot{m}_4$, $\dot{m}_6$ y $\dot{m}_8$ son las salidas.

4.2.2. Corrientes de Reciclo

Este tipo de corrientes, también llamadas de recirculación, enlazan la salida con la entrada de un proceso, equipo o grupo de equipos. Su objetivo principal es devolver parte de la salida del proceso a etapas intermedias de procesamiento, con el fin de completar el tratamiento del material o aumentar la eficiencia del mismo. Esta clase de corrientes son frecuentes en sistemas reactivos o en procesos de secado con aire como gas de arrastre, como se ve en la Figura 4.13. Allí se presenta el secado de un material sólido granular con recirculación de aire húmedo con el fin de ahorrar energía.

4.2.3. Corrientes de Derivación

La derivación, también llamada corto circuito, a diferencia del reciclo, comunica la entrada con la salida de un proceso, equipo o grupo de equipos, de modo que parte del material alimentado al sistema no se procesa y en cambio se mezcla directamente con la parte que sí se procesó. Un

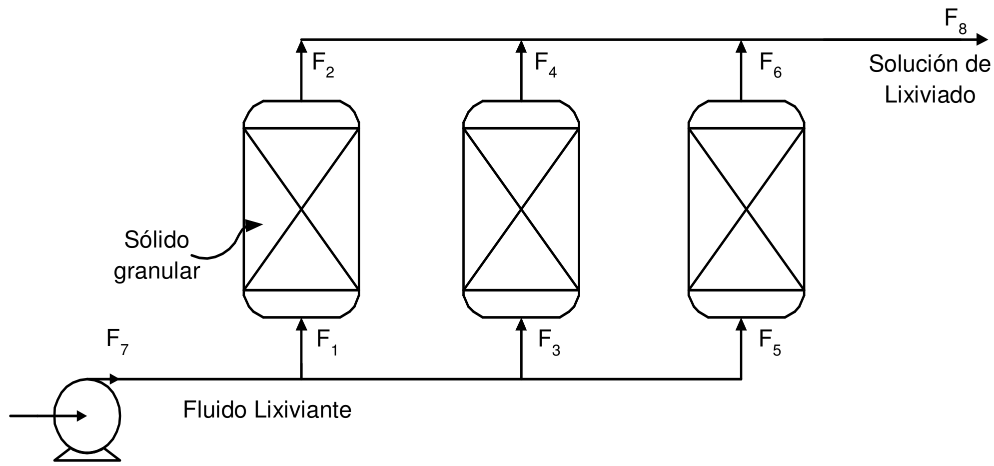


Figura 4.12: Ejemplo de Corrientes Directas en un proceso de lixiviación de un sólido.

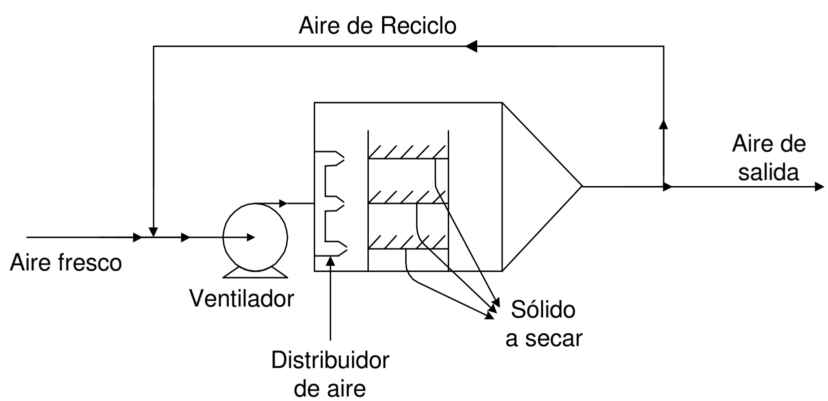


Figura 4.13: Ejemplo de corriente de reciclo en un proceso de secado de sólidos.

ejemplo se muestra en el diagrama de la Figura 4.14, en el cual se presenta un proceso para la concentración de jugo de cítricos mediante evaporación. Con el fin de preservar algo de los aromas y sabores presentes en el jugo natural, parte de éste se mezcla en la salida del evaporador con el jugo concentrado (nectar), de modo que se logre la concentración deseada de azúcares, pero preservando parte del aroma y sabor del cítrico.

4.2.4. Corrientes de Purga

Como su nombre lo sugiere, las corrientes de purga sirven para mantener controlada la acumulación de sustancias indeseables en la operación de un equipo, bien sea porque siendo material valioso entorpecen el transcurso normal de la operación o porque siendo un desecho, contaminan y bajan la calidad del producto final de la operación. Son de ocurrencia frecuente en sistemas que presentan acumulación, siempre que las corrientes de entrada transportan contaminantes o inertes no deseados. La situación se hace más evidente cuando adicionalmente el proceso opera con una o más corrientes

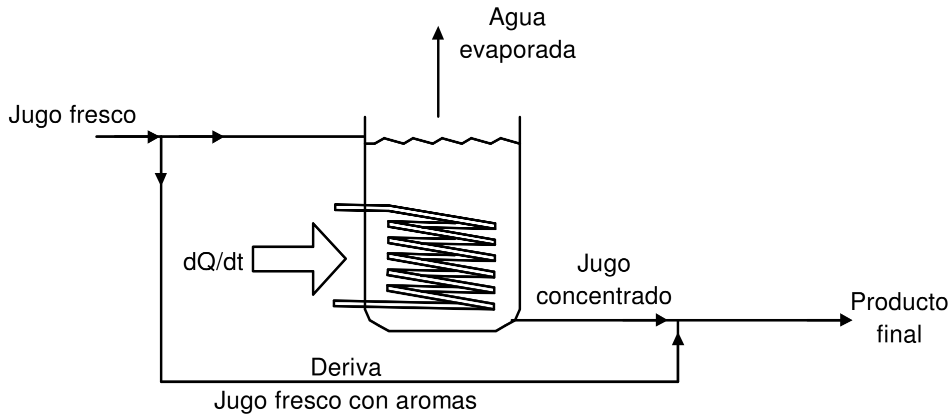


Figura 4.14: Ejemplo de corriente de derivación en un proceso de concentración de jugos.

de reciclo, puesto que se favorece la acumulación, como se ve en la Figura 4.15, que es un diagrama del proceso de combustión de carbón molido. En este caso, las sustancias sólidas producto de la combustión de inertes, deben retirarse del sistema mediante una purga, de lo contrario, el reciclo haría que en poco tiempo el combustor estuviera lleno de cenizas y escoria.

Ejemplo 4.7:

Con el fin de obtener cristales secos de Nitrato de Potasio (KNO_3), a partir de una solución residual de un lavado de fibras sintéticas, se opera con un conjunto evaporador-cristalizador como el mostrado en la Figura 4.16. Dicha solución, que proviene de lavar la fibra con una solución acuosa 20 % en peso de KNO_3 y a 20^oC, se mezcla con la solución madre proveniente del cristalizador, saturada en KNO_3 a 30^oC, para formar el alimento al evaporador. Este último, opera a 80^oC y un ligero vacío, calentado por un fluido de servicio que no se especifica, pero que brinda la suficiente carga de calentamiento. La solución de salida de este evaporador pasa al cristalizador, donde mediante enfriamiento con otro fluido de servicio, también sin especificar pero que brinda la suficiente carga de refrigeración, se logra la cristalización de parte del KNO_3 operando a 30^oC. La mezcla de cristales y solución madre que sale por el fondo del cristalizador es tratada luego en un túnel de secado por radiofrecuencia que opera a 60^oC, en el cual se retira toda el agua y se obtiene el KNO_3 pulverizado. Se sabe que en operación normal del sistema la relación entre agua evaporada (sólo se considera el agua producida en el evaporador, sin contar el agua que sale del secador) y alimento fresco es de 7 : 10 en peso. El evaporador opera para entregar una solución 85 % saturada de KNO_3 (atención que esto no es 85 % de concentración). Considerando todos los equipos térmicamente aislados, se deben hallar los flujos másicos y energéticos así como las concentraciones y temperaturas en todas las corrientes. Se conocen los datos de solubilidad (g de KNO_3 por cada $100g$ de agua) como función de la temperatura:

$T\ ^oC$	0	10	20	30	40	50	60	70	80
$\frac{gKNO_3}{100gH_2O}$	13,3	20,9	31,6	45,8	63,9	85,5	110	138	169

Solución

Paso 1: Entender el problema y hacer diagrama de proceso. Ya el Diagrama de flujo de Proceso se dió en el enunciado. Para facilitar la nomenclatura de este problema se llamará al $KNO_3 = A$

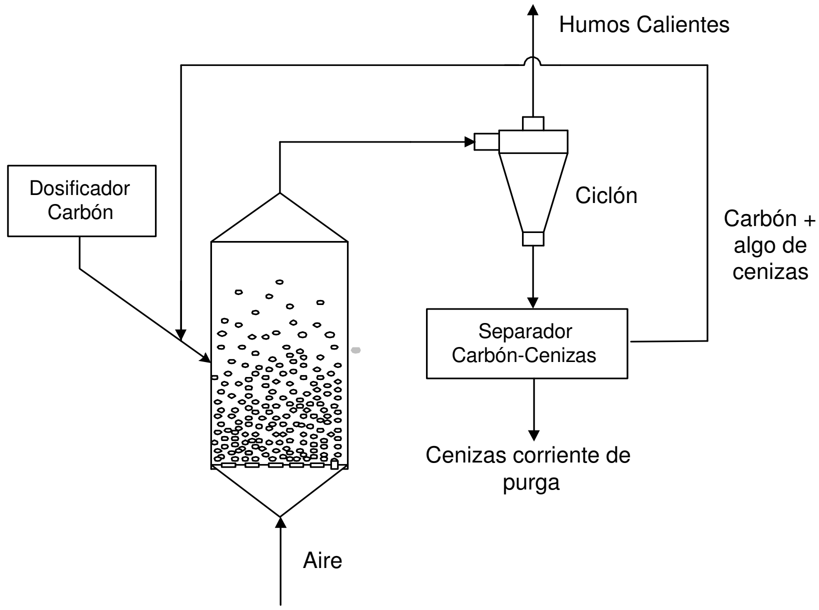


Figura 4.15: Ejemplo de corriente de purga en un proceso de combustión de carbón en lecho fluidizado con recirculación.

Paso 2: Diagrama de flujo en Bloques (DB), véase la Figura 4.17. Nótese que no se consideran en el proceso los fluidos de servicio.

Paso 3: Ver Diagrama de Bloques en la Figura 4.17.

Paso 4: Tabla de Análisis, mostrada a continuación.

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS		#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
SI PUNTO DE MEZCLA	Materia KNO_3 (A) TOTAL	2	$w_{A,2} = w_{SatA}(30^\circ C)$ Ver Nota abajo	1	$w_{A,2}, w_{A,3}, \dot{m}_1, \dot{m}_2, \dot{m}_3$		5	B. Materia NO	Sist. Tot.	Acoplados
	Subtotal B. Materia →	2	Subtotal Otras Ecs. →	1	3	← Totales B. Materia →	5			
	Energía Balance General	1	dW/dt=0 dQ/dt=0 $T_1 = 20^\circ C$ $T_2 = 30^\circ C$	4	dW/dt, dQ/dt, T_1, T_2, T_3		5	B. Energía NO	NO	?
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ecs. →	4	5	← Totales B. Energía →	5			
	TOTAL Balances →	3	TOTAL Otras Ec. →	5	8	← TOTALES SISTEMA →	10			

Nota: Se utiliza el dato de la operación del proceso, tal y como lo menciona el enunciado del problema: "la corriente 2 es licor madre proveniente del cristalizador".

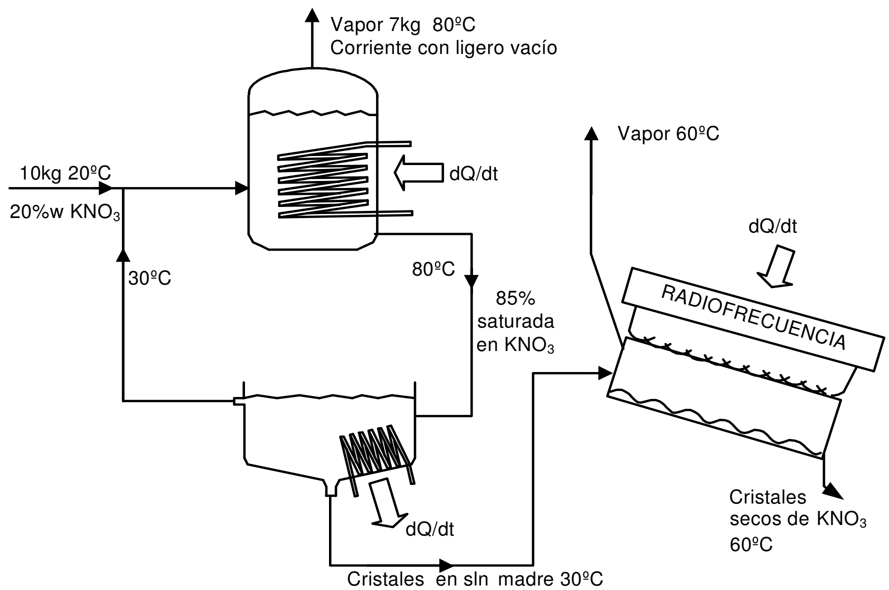


Figura 4.16: Diagrama del proceso de cristalización de KNO_3.

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS		#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
SII EVAPORADOR	Materia KNO_3 H_2O	2	$w_{A,5} = w_A$ 85% sat a $80^\circ C$ Ver Nota abajo	1	$w_{A,3}, w_{A,5}, \dot{m}_3, \dot{m}_4, \dot{m}_5$		5	B. Materia NO	Sist. Tot.	Acoplados?
	Subtotal B. Materia →	2	Subtotal Otras Ecs. →	1	3	← Totales B. Materia →	5			
	Energía Balance General	1	dW/dt=0 $T_4 = 80^\circ C$ $T_5 = 80^\circ C$	3	dQ/dt, dW/dt. T_3, T_4, T_5		5	B. Energía NO	NO	
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ecs. →	3	4	← Totales B. Energía →	5			
	TOTAL Balances →	3	TOTAL Otras Ec. →	4	7	← TOTALES SISTEMA →	10			

Nota: Este es un dato tomado directamente del enunciado del problema. Dichos enunciados no son más que las descripciones verbales que los ingenieros de procesos realizan a diario cuando analizan procesos.

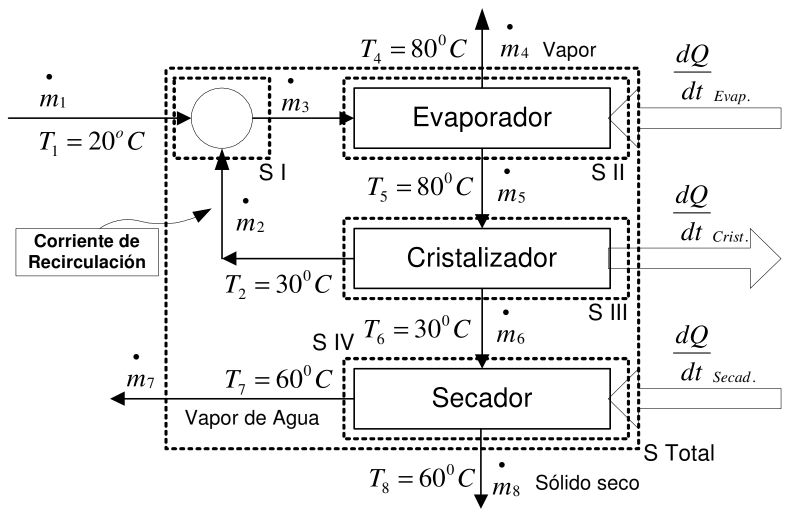


Figura 4.17: Diagrama de flujo en bloques con los sistemas demarcados del cristalizador de KNO_3.

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS		#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
SIII CRISTALIZADOR	Materia KNO_3 H_2O	2	$w_{A,2} = w_A$ Sat a $30^\circ C$ $w_{A,5} = w_A$ 85% Sat a $80^\circ C$	2	$\dot{m}_2, \dot{m}_5, \dot{m}_6,$ $w_{A,2}, w_{A,5},$ $w_{A,6}$		6	B. Materia NO	Sist. Tot.	Acoplados
	Subtotal B. Materia →	2	Subtotal Otras Ecs. →	2	4	← Totales B. Materia →	6			
	Energía Balance General	1	$dW/dt = 0$ $T_2 = 30^\circ C$ $T_5 = 80^\circ C$ $T_6 = 30^\circ C$	4	$dW/dt,$ $dQ/dt,$ T_2, T_5, T_6		5	B. Energía NO	NO	?
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ecs. →	4	5	← Totales B. Energía →	5			
	TOTAL Balances →	3	TOTAL Otras Ec. →	6	9	← TOTALES SISTEMA →	11			

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS	#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
							B. Materia	Sist. Tot.	Acoplados
SIV SECADOR	Materia KNO_3 $Total$	2	------- Ver Nota Abajo	0	$\overset{\bullet}{m}_6, \overset{\bullet}{m}_7, \overset{\bullet}{m}_8,$ $w_{A,6}$	4	NO	NO	?
	Subtotal B. Materia →	2	Subtotal Otras Ecs. →	0	2 ← Totales B. Materia →	4			
	Energía Balance General	1	$dW/dt = 0,$ $T_6 = 30^\circ C,$ $T_7 = 60^\circ C,$ $T_8 = 60^\circ C$	4	$dW/dt,$ $dQ/dt,$ T_6, T_7, T_8	5	B. Energía NO		
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ecs. →	4	5 ← Totales B. Energía →	5			
	TOTAL Balances →	3	TOTAL Otras Ec. →	4	7 ← TOTALES SISTEMA →	9			

Nota: No es posible desde la operación del cristalizador conocer la concentración de A en la corriente 6, puesto que por ella viajan cristales y solución madre.

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS	#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
							B. Materia	Sist. Tot.	Acoplados
STOTAL	Materia KNO_3 $Total$	2	$\frac{\overset{\bullet}{m}_4}{\overset{\bullet}{m}_1} = \frac{7}{10}$	1	$\overset{\bullet}{m}_1, \overset{\bullet}{m}_4,$ $\overset{\bullet}{m}_7, \overset{\bullet}{m}_8$	4	Sí Con B.C.	SÍ	NO
	Subtotal B. Materia →	2	Subtotal Otras Ecs. →	1	3 ← Totales B. Materia →	4			
	Energía Balance General	1	$dW/dt = 0,$ $T_1 = 20^\circ C,$ $T_4 = 80^\circ C,$ $T_7 = 60^\circ C,$ $T_8 = 60^\circ C$	5	$dW/dt,$ $dQ/dt,$ → Ver Nota abajo $T_1, T_4,$ T_7, T_8	6	B. Energía SÍ		
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ecs. →	5	6 ← Totales B. Energía →	6			
	TOTAL Balances →	3	TOTAL Otras Ec. →	6	9 ← TOTALES SISTEMA →	10			

Nota: Para hacer soluble el Sistema Total, se toma el calor neto o calor total que entra o sale, a pesar de que este Sistema Total "ve" todos los calores. Luego se pueden hallar los calores de cada equipo en otro Sistemas de Proceso.

Paso 5: Mapa de solución: $BC \rightarrow S_{TOTAL}$ (fijando el parámetro correspodiente al % de saturación en $\overset{\bullet}{m}_5$)$\rightarrow S_{IV} \rightarrow S_{III} \rightarrow S_I \dashrightarrow S_{II}$. Fijar el % de saturación a la salida del evaporador implica un supuesto que debe luego comprobarse, puesto que al estar libres los flujos $\overset{\bullet}{m}_2$, $\overset{\bullet}{m}_3$y $\overset{\bullet}{m}_5$, se cuenta con que S_{TOTAL} ya está resuelto.

Paso 6: Solución secuencial

Base de cálculo: $\overset{\bullet}{m}_8 = 100\frac{kg}{h}$ de cristales secos, para 1 hora de operación en E.E. por lo tanto $\overset{\bullet}{m}_8 = 100$.

SISTEMA TOTAL S_{TOTAL}.

BALANCE DE MATERIA:

Balance de $A : KNO_3$: (1) $0{,}2\dot{m}_1 = 100$

BalanceTotal: (2) $\dot{m}_1 = \dot{m}_4 + \dot{m}_7 + 100$

Otras ecuaciones: (3) $\frac{\dot{m}_4}{\dot{m}_1} = \frac{7}{10}$

Lo que resulta en un sistema 3x3 con solución única en R_3. De (1) se tiene que $\dot{m}_1 = 500$, lo que reemplazado en (3) da $\dot{m}_4 = 350$. Finalmente, reemplazando todo en (2) se obtiene $\dot{m}_7 = 50$. Con lo que queda solucionado el sistema.

BALANCE DE ENERGÍA

Balance Total: (4) $\frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} + \dot{m}_1 \times \widehat{H}_1(T_1) - \dot{m}_4 \times \widehat{H}_4(T_4)$

$-\dot{m}_7 \times \widehat{H}_7(T_7) - \dot{m}_8 \times \widehat{H}_8(T_8) = 0$

Otras ecuaciones: (5) $T_1 = 20^oC$

(6) $T_4 = 80^oC$

(7) $T_7 = 60^oC$

(8) $T_8 = 60^oC$

(9) $\frac{dW}{dt} = 0$

Esto produce un sistema 6×6 con solución única en R_6. Lo primero es el cálculo del valor de la entalpía:

$$\widehat{H}_1(T_1) = \widehat{H}_{sln\ aqKNO_3,20\,\%w}(20^oC) = 0{,}2 \times \widehat{H}_{KNO_3crist}(20^oC) + 0{,}8 \times \widehat{H}_{H_2O,L}(20^oC) + \Delta\,\widehat{H}_{sln}$$

En particular, se toma de la literatura el valor de la entalpía de una solución de KNO3 a dilución infinita: $\Delta\overline{H}_{\substack{slnKNO_3,18^oC \\ diluci\acute{o}n\ infinita}} = -8{,}663\ \frac{kcal}{gmol}$ (dato de la literatura). Recuérdese que este método de

cálculo sólo es válido a muy bajas concentraciones, pero aquí se usará sin corregir. ¿Sabe el lector que se debe hacer para corregir ese dato?. Por lo tanto:

$$\Delta\,\widehat{H}_{sln} = -8{,}663\ \frac{kcal}{gmolKNO_3} \times \frac{1gmolKNO_3}{101gKNO_3} \times \frac{200gKNO_3disueltos}{1000gsln} \times \frac{1000gsln}{1kgsln} \times \frac{1kg}{1000g}$$

$$\Delta\,\widehat{H}_{sln} = -17{,}1\frac{kcal}{kgsln_{20\,\%w}} \times \frac{4{,}18kJ}{1kcal} = -71{,}7\frac{kJ}{kg\ sln}$$

Ahora, ¿Cómo hallar una expresión para $\widehat{H}_{KNO_3crist}(T) =?$. Sabiendo que, $\overline{C}p_{KNO_3crist} = 6{,}42 + 0{,}053T$; $\overline{C}p\,[=]\,\frac{cal}{^oK\ gmol}$ para $T\ [=]\,K, (273 - 401)$. Por definición, tomando una temperatura de referencia:

$$\overline{H}(T_a) = \int_{T_{ref}}^{T_a} \overline{C}p(T)dt$$

la cual puede ser 0^oC (igual a la T_{ref} para el agua en cartas de vapor) para todas las sustancias del sistema :

$$\overline{H}_{KNO_3crist}(T_a) = \int_{(0+273,15)}^{(T_a+273,15)} (6{,}42 + 0{,}053T)dt = (6{,}42T + 0{,}053\frac{T^2}{2})\ \Big|_{(0+273,15)}^{(T_a+273,15)}$$

$$= 6{,}42T_a + 0{,}0265\left[(T_a + 273{,}15)^2 - (273{,}15)^2\right]$$

$$\widehat{H}_{KNO_3crist}(20^o) = 428{,}5\frac{cal}{gmol} \times \frac{1gmol}{0{,}101kg} \times \frac{4{,}18J}{1cal} \times \frac{1kJ}{1000J} = 17{,}7\frac{kJ}{kg}$$

$\widehat{H}_8(T_8) = \widehat{H}_{KNO_3 crist}(60^oC) = 1349{,}2\frac{cal}{gmol} \times \frac{1gmol}{0{,}101kg} \times \frac{4{,}18J}{1cal} \times \frac{1kJ}{1000J} = 55{,}83\frac{kJ}{kg}$

$\widehat{H}_{H_2O\ líq}(20^oC) = 83{,}9\frac{kJ}{kg}$

$\widehat{H}_{sln\ aqKNO_{3,20\,\%w}}(20^o) = 0{,}2(17{,}7) + 0{,}8(83{,}9) - 71{,}7 = -1{,}04\frac{kJ}{kg}$

$\widehat{H}_4(T_4) = \widehat{H}_{vapH_2O}(80^oC) = 2643\frac{kJ}{kg}$. Este valor se toma para la presión de saturación de dicho vapor. Al existir un vacío se debería corregir, pero como se dijo que el vacío de operación es pequeño, se tomarán estos valores sin corregir.

$\widehat{H}_7(T_7) = \widehat{H}_{vapH_2O}(60^oC) = 2609\frac{kJ}{kg}$

Reemplazando estos resultados en la ecuación general del balance de energía se obtiene:

$\frac{dQ}{dt} + 500(-1{,}04) - 350(2643) - 50(2609) - 100(55{,}83) = 0$

Hallando finalmente el calor que entra: $\frac{dQ}{dt}\ |_{sist\ total} = 1061603\frac{kJ}{h}$

SISTEMA S_{IV} (Secador):

BALANCE DE MATERIA:

Balance de A: KNO_3: (1) $w_{KNO_{3,6}}\dot{m}_6 = \dot{m}_8$; $\dot{m}_8 = 100$ =base de cálculo, por lo tanto $w_{KNO_{3,6}}\dot{m}_6 = 100$

Balance de H_2O: (2) $(1 - w_{KNO_{3,6}})\dot{m}_6 = \dot{m}_7$

Heredando $\dot{m}_7 = 50$, se llega a un sistema de 2x2 que tiene la siguiente solución única en R_2:

(1) $w_{KNO_{3,6}}\dot{m}_6 = 100$ y

(2) $\dot{m}_6 - w_{KNO_{3,6}}\dot{m}_6 = 50$

Reemplazando (1) en (2) se llega a: $\dot{m}_6 = 150$ y por lo tanto, $w_{KNO_{3,6}} = \frac{100}{150} = 0{,}67$

BALANCE DE ENERGÍA

Balance total: (3) $\frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} + \dot{m}_6 \times \widehat{H}_6(T_6)$

$$-\dot{m}_7 \times \widehat{H}_7(T_7) - \dot{m}_8 \times \widehat{H}_8(T_8) = 0$$

Otras ecuaciones: (4) $\frac{dW}{dt} = 0$

(5) $T_6 = 30^oC$

(6) $T_7 = 60^oC$

(7) $T_8 = 60^oC$

Produce un sistema 5×5, que también tiene solución única en R_5. Lo más importante es el cálculo de la entalpía de la lechada $\widehat{H}_6(T_6)$. Dicha lechada está formada por KNO_3 como cristales y la solución madre (saturada en KNO_3). Para hallar el valor de la entalpía se debe conocer con precisión la cantidad de KNO_3 en solución y como cristales, y de agua. Por datos de solubilidad a 30^oC,se sabe que la solución saturada contiene $45{,}8g$ de KNO_3 por cada $100g$ de agua. De donde, $w_{KNO_3,slnmadre} = \frac{45{,}8}{145{,}8} = 0{,}3141$. Si la lechada, corriente $\dot{m}_6$ que se renombra momentáneamente

como $\dot{m}_{22}$, se asume formada por dos corrientes ficticias $\dot{m}_{20}$ (solución madre) y $\dot{m}_{21}$ (cristales KNO_3). Un "balance" de KNO_3 daría:

$$0{,}3141\dot{m}_{20} + \dot{m}_{21} = 0{,}67\dot{m}_{22}$$

y un "balance" total de masa en la formación de la corriente daría:

$$\dot{m}_{20} + \dot{m}_{21} = \dot{m}_{22}$$

Tomando $100kg$ de lechada y resolviendo este sistema ficticio se tendría: $\dot{m}_{20} = 48{,}1kg_{sln}$ y $\dot{m}_{21} = 51{,}9kg_{crist}$. Por lo tanto, la lechada está formada por 51,9 % en peso de cristales y 48,1 % en peso de solución madre. Para el cálculo de la entalpía, se puede asumir que todo el KNO_3 está en cristales, es decir: $KNO_{3\,Total} = 51{,}9kg + (0{,}3141 \times 48{,}1)kg = 67{,}0kg$. En consecuencia, la fracción de KNO_3 en la lechada será 0,67 mientras que la fracción de agua será de 0,33. Si se asume que el comportamiento es el de una solución ideal (es decir $\Delta\widehat{H}_{mix} \approx 0$), además de considerar que al no existir hidratación de los cristales se puede tomar junto todo el soluto como cristales, se llega a:

$$\begin{aligned}\widehat{H}_{lechada}(30^oC) &= 0{,}67\widehat{H}_{KNO_3crist}(30^oC) + 0{,}33\widehat{H}_{H_2Olíq}(30^oC) + \Delta\widehat{H}_{mix}\\ &= 0{,}67(26{,}9) + 0{,}33(125{,}7) + 0 = 59{,}504\frac{kJ}{kg}\end{aligned}$$

Reemplazando todo en el balance de energía, se tiene:

$\frac{dQ}{dt} + 250(59{,}504) - 50(2609) - 100(55{,}3) = 0 \Rightarrow \frac{dQ}{dt}\,|_{secador} = 121104\frac{kJ}{h}$

SISTEMA S_{III} (Cristalizador):

BALANCE DE MATERIA: Suponiendo un % de saturación = 85 % en $\dot{m}_5$, por lo tanto a

$80^oC_{conc\ saturada} = 169g$ de KNO_3 $(en\ 100g\ _{H_2O})$.

85 % saturación$= 0{,}85 * (169) = 143{,}65g \quad KNO_3$

$\Rightarrow w_{KNO_{3,5}} = \frac{143{,}65}{243{,}65} = 0{,}5896$

Balance de KNO_3: (1) $0{,}5896\dot{m}_5 = w_{KNO_{3,2}}\dot{m}_2 + w_{KNO_{3,6}}\dot{m}_6$

Balance total: (2) $\dot{m}_5 = \dot{m}_2 + \dot{m}_6$

otras ecuaciones: (3) $w_{KNO_{3,2}} = \frac{45{,}8}{145{,}8} = 0{,}314$ (desde la tabla de solubilidad)

Heredando $w_{KNO_{3,6}} = 0{,}67$ y $\dot{m}_6 = 150$, se llega a un sistema de 2×2, de solución única en R_2.

(1) $0{,}5896\dot{m}_5 = 0{,}314\dot{m}_2 + 100$

(2) $\dot{m}_5 = \dot{m}_2 + 150$

Resolviendo, se encuentra $0{,}5896\dot{m}_2 + 88{,}4 = 0{,}314\dot{m}_2 + 100 \Rightarrow$

$\dot{m}_2 = 42{,}1$ y $\dot{m}_5 = 192{,}1$

BALANCE DE ENERGÍA: Aunque se puede plantear, mejor dejarlo en espera de la comprobación del balance de masa, puesto que sin los datos de este último no se podrá resolver el de Energía. Se debe anotar que siempre que se tengan corrientes internas de realimentación y el único sistemas soluble sea el S_{Total}, se tendrá que hacer un tanteo para fijar las concentraciones (proporciones) de algunas corrientes internas.

SISTEMA S_I (Punto de mezcla):

BALANCE DE MATERIA:

Balance de A: KNO_3: (1) $w_{KNO_{3,2}}\dot{m}_2 + 0{,}2\dot{m}_1 = w_{KNO_{3,3}}\dot{m}_3$

Balance total: (2) $\dot{m}_2 + \dot{m}_1 = \dot{m}_3$

otras ecuaciones: (3) $w_{KNO_{3,2}} = 0{,}314$

Heredando $\dot{m}_2, \dot{m}_1$, se obtiene un sistema de 3×3, solución única en R_3.

$0{,}314(42{,}1) + 0{,}2(500) = w_{KNO_{3,3}}\dot{m}_3$

$$42{,}1 + 500 = \dot{m}_3 \Rightarrow \dot{m}_3 = 542{,}1 \Rightarrow$$

$w_{KNO_{3,3}} = \frac{13{,}21+100}{542{,}1} = 0{,}2088$

BALANCE DE ENERGÍA: Aunque se puede plantear, mejor dejarlo en espera de la comprobación del balance de masa, puesto que sin los datos de este último no se podrá resolver el de Energía.

Comprobación:

SISTEMA S_{II} (Evaporador):

BALANCE DE MATERIA:

Balance de KNO_3 : $w_{KNO_{3,3}}\dot{m}_3 = w_{KNO_{3,5}}\dot{m}_5 \Rightarrow w_{KNO_{3,5}} = \frac{0{,}2088(542{,}1)}{192{,}1} = 0{,}5893$

Balance de H_2O : $(1 - w_{KNO_{3,3}})\dot{m}_3 = \dot{m}_4 + (1 - w_{KNO_{3,5}})\dot{m}_5 \Rightarrow \dot{m}_4 = 428{,}9 - 78{,}5 = 350{,}5$

tanteando con otro valor de % de saturación para $\dot{m}_{5,i}$

$\%sat = 50\,\% \Rightarrow 0{,}5(169) = 84{,}5g\ KNO_3$

$\Rightarrow w_{KNO_{3,5}} = \frac{84{,}5}{184{,}5} = 0{,}458$

S_{III} :

$0{,}458\dot{m}_5 - 0{,}314\dot{m}_2 = 100$

$$\dot{m}_5 - \dot{m}_2 = 150$$

$\Rightarrow \dot{m}_2 = 217{,}36$ y $\dot{m}_5 = 367{,}36$

S_I :

$0{,}314(217{,}36) + 0{,}2(500) = w_{KNO_{3,3}}\dot{m}_3$

$168{,}25 = w_{KNO_{3,3}}\dot{m}_3$

$717{,}36 = \dot{m}_3$

$\Rightarrow \dot{m}_3 = 717{,}36$ y $w_{KNO_{3,3}} = 0{,}2345$

Comprobando con S_{II} :

$KNO_3 : w_{KNO_{3,3}}\dot{m}_3 = w_{KNO_{3,5}}\dot{m}_5 \Rightarrow w_{KNO_{3,5}} = \frac{0{,}2345(717{,}36)}{367{,}36}$

$H_2O : (1 - 0{,}2345)\dot{m}_3 = \dot{m}_4 + (1 - 0{,}458)\dot{m}_5 \Rightarrow \dot{m}_4 = 350{,}03$

Como se comprueba, muchas condiciones operativas se cumplen debido a la realimentación existente. Una excepción es cuando se toma 5 % de saturación en $\dot{m}_5 = 0{,}05(169) = 8{,}45 \Rightarrow w_{KNO_{3,5}} = 0{,}078$. Se deja al lector para que compruebe. Finalmente, para poder realizar los dos balances de energía pendientes, se deben validar los resultados de los balances de material de los sitemas S_{III} y S_I. Probemos primero con este dato supuesto de 5 % de saturación:

S_{III}:

$0{,}078\dot{m}_5 - 0{,}314\dot{m}_2 = 100$

$\dot{m}_5 - \dot{m}_2 = 150$

$\Rightarrow \dot{m}_5 = 150 + \dot{m}_2$

$\Rightarrow 0{,}078(150 + \dot{m}_2) - 0{,}314\dot{m}_2 = 100$

$\Rightarrow 11{,}7 + 0{,}078\dot{m}_2 - 0{,}314\dot{m}_2 = 100$

$\Rightarrow -0{,}236\dot{m}_2 = 88{,}3 \Rightarrow \dot{m}_2 < 0$??, lo que resulta absurdo. Nótese que se puede hallar un valor límite para saturación de $\dot{m}_5$(se deja al lector este tanteo), tal que:

$w_{KNO_{3,5}} > 0{,}314 = w_{KNO_{3,2}} \Rightarrow$

Por ejemplo, sea para este caso: $w_{KNO_{3,5}} = 0{,}32 \Rightarrow 0{,}32 * 150 + 0{,}32\dot{m}_2 - 0{,}314\dot{m}_2 = 100 \Rightarrow$

$48 + 0{,}32\dot{m}_2 - 0{,}314\dot{m}_2 = 100 \Rightarrow$

$\dot{m}_2 = 8666 \Rightarrow \dot{m}_5 = 8816$

S_I:

$0{,}314(8666) + 0{,}2(500) = w_{KNO_{3,3}}\dot{m}_3$

$\Rightarrow \dot{m}_3 = 8666 + 500 \Rightarrow \dot{m}_3 = 9166 \Rightarrow w_{KNO_{3,3}} = 0{,}3078$

comprobando S_{II} :

$w_{KNO_{3,5}} = \frac{0{,}3078(9166)}{8816} = 0{,}32$; $\dot{m}_4 = 349{,}8 \simeq 350$ OK!

Se deja al lector la finalización de los balances de energía pendientes, que con los resultados ya validados de los balances de masa, es un trabajo simple de reemplazo de valores.

Ejemplo 4.8:

Como desecho del tratamiento de un mineral, se obtiene una solución caliente (80^oC) al 50 % en peso de ácido sulfúrico (H_2SO_4). En otra parte de la planta, un reactor tubular tiene como reactivo principal H_2SO_4 a 120^oC y por lo menos al 50 % en peso (a mayor concentración mejor será el

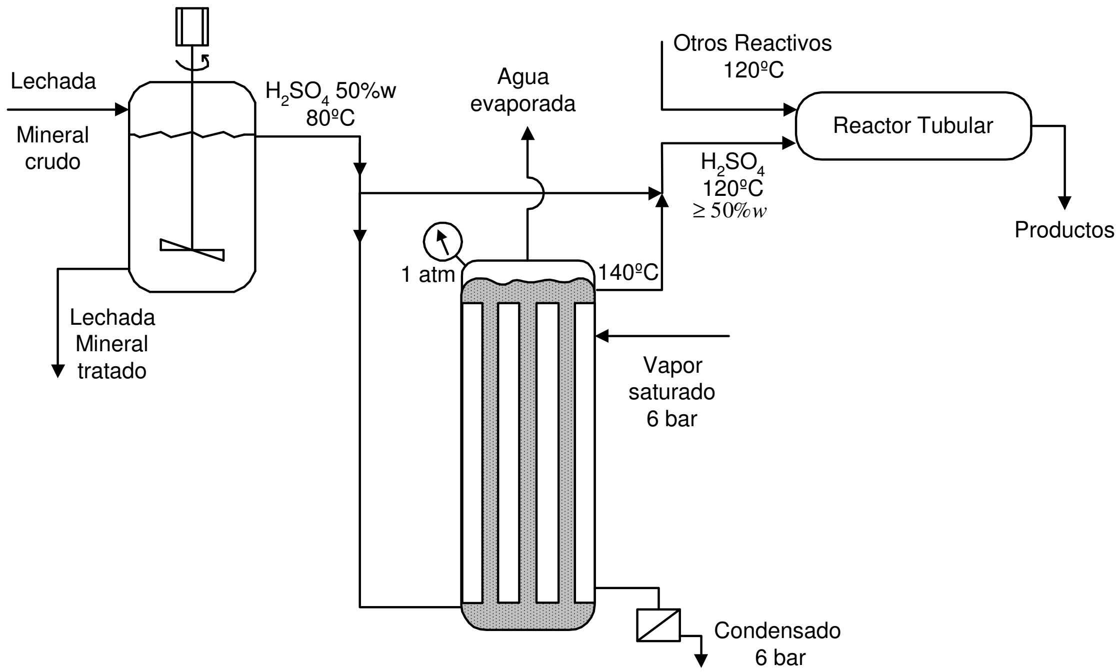


Figura 4.18: Diagrama de Proceso del Ejemplo 3.9.

rendimiento de la reacción). Con el fin de utilizar la solución de desecho para el reactor y como de todos modos debería calentarse hasta 120^oC, se aprovecha un evaporador de simple efecto de tubos largos verticales, calentados por la coraza con vapor saturado a $6bar$. En este equipo, además de calentar, se concentra parte de la solución operando isotérmicamente a 140^oC, mientras que otra parte de la solución se deriva para mezclarse a la salida del evaporador con la solución concentrada y lograr la temperatura requerida en el reactor (120^oC). Un diagrama del proceso se aprecia en la Figura 4.18. El evaporador opera a $1atm$. Halle corrientes másicas y energéticas, concentraciones y temperaturas de todo el sistema.

Solución

Paso 1: Entender el problema y hacer diagrama de proceso (ya fue dado en el enunciado).

Paso 2 y 3: DF y DB, ver Figura 4.19.

Paso 4: Ver Tabla de análisis siguiente:

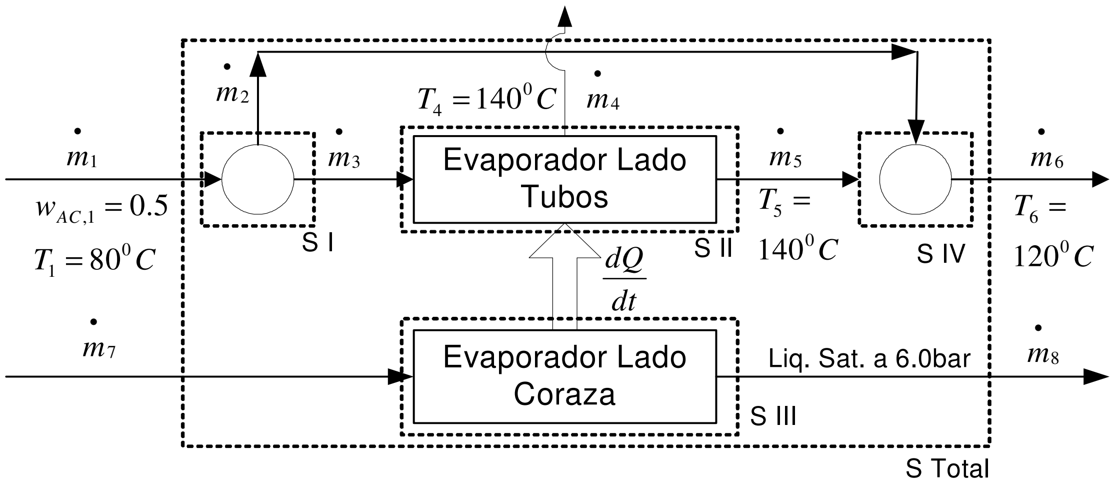


Figura 4.19: Diagrama de flujo en bloques con los sistemas demarcados.

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS		#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
								B. Materia	Sist. Tot.	Acoplados
SI REPARTIDOR	Materia *TOTAL*	1	-------	0	$\dot{m}_1, \dot{m}_2, \dot{m}_3$		3	NO		
	Subtotal B. Materia →	1	Subtotal Otras Ecs. →	0	1	← Totales B. Materia →	3			
	Energía Balance General	0*	$dW/dt = 0,$ $dQ/dt = 0$ $T_2 = T_1$ $T_1 = 80^\circ C$ $T_3 = T_1$	5	$dW/dt,$ $dQ/dt,$ T_1, T_2, T_3		5	B. Energía ?	NO	?
	Subtotal B. Energía →	0	Subtotal Otras Ecs. →	5	5	← Totales B. Energía →	5			
	TOTAL Balances →	1	TOTAL Otras Ec. →	5	6	← TOTALES SISTEMA →	8			

* Ver comentario en el texto.

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS		#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
SII EVAPORADOR (Lado Tubos)	Materia H_2SO_4 (Ácido) Agua ó Total	2	$w_{AC,4}=0$ $w_{AC,5}=0.6$	2	$\dot{m}_3, \dot{m}_4, \dot{m}_5,$ $w_{AC,4}, w_{AC,5}$		5	B. Materia SÍ Con B.C.	Sist. Tot.	Acoplados
	Subtotal B. Materia →	2	Subtotal Otras Ecs. →	2	4	← Totales B. Materia →	5			
	Energía Balance General	1	$dW/dt=0,$ $T_3=80^\circ C,$ $T_4=140^\circ C,$ $T_5=T_4$	4	$dW/dt,$ $dQ/dt,$ T_3, T_4, T_5		5	B. Energía SÍ con BC del B. de Masa	SÍ	NO
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ecs. →	4	5	← Totales B. Energía →	5			
	TOTAL Balances →	3	TOTAL Otras Ec. →	6	9	← TOTALES SISTEMA →	10			

Se deja al lector la elaboración de la Tabla de Análisis para S_{III} Evaporador lado Coraza, S_{IV} Punto de Mezcla y S_{Total}.

Paso 5: Mapa de solución: $BC \rightarrow S_{II} \rightarrow S_{III} \rightarrow S_{IV} \rightarrow S_I \dashrightarrow S_{Total}$.

Paso 6: Solución secuencial

SISTEMA S_{II} (Evaporador lado tubos):

Base de cálculo: $100\frac{kg}{h}$ de solución de alimento evaporador, lado de los tubos. 1 hora de operación en E.E. por tanto $\dot{m}_3 = 100$.

BALANCE DE MATERIA:

Balance de Ácido: (1) $100(0{,}5) - w_{AC,4}\dot{m}_4 - w_{AC,5}\dot{m}_5 = 0$

Balance Total: (2) $100 - \dot{m}_4 - \dot{m}_5 = 0$

Otras ecuaciones: (3) Equilibrio L-V a $140^oC \Rightarrow w_{AC,4} = 0$ y $w_{AC,5} = 0{,}6$. Se obtiene un sistema 2×2 con solución única en R_2 :

$\dot{m}_4 = 16{,}66$ y $\dot{m}_5 = 83{,}33$

BALANCE DE ENERGÍA

Balance Total: (4) $\frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} + 100\widehat{H}_3(T_3) - \dot{m}_4\widehat{H}_4(T_4) - \dot{m}_5\widehat{H}_5(T_5) = 0$

Otras ecuaciones: (5) $T_1 = 80^oC$ (Nótese que también $T_3 = 80^oC$, ¿Sabe el lector como manejar esta información adicional? Los puntos de reparto de masa son "transparentes.[a] las concentraciones y las temperaturas).

(6) $T_4 = 140^oC$

(7) $T_5 = 140^oC$

(8) $\frac{dW}{dt} = 0$

(9) $\widehat{H}_3(T_3) = \widehat{H}_{sln50\,\%}(80^oC) = -117\frac{kJ}{kg}$ (según carta Entalpía - composición, H_2SO_4-H_2O, con ref. H_2O_L a 0^oC)

(10) $\widehat{H}_4(T_4) = \widehat{H}_{vap1atm}(140^oC) \longrightarrow$ vapor sobrecalentado $= 2756\frac{kJ}{kg}$

(11) $\widehat{H}_5(T_5) = \widehat{H}_{sln60\,\%}(140^oC) = -18\ \frac{kJ}{kg}$

Reemplazando $\dot{m}_3, \dot{m}_4, \dot{m}_5, \frac{dW}{dt}$ y $\widehat{H}_i, \widehat{H}_j \Rightarrow \frac{dQ}{dt} = 56115\frac{kJ}{h}$

SISTEMA S_{III} (Evaporador lado coraza):

BALANCE DE MATERIA:

Balance total: (1) $\dot{m}_7 = \dot{m}_8$

BALANCE DE ENERGIA:

Balance Total: (2) $\frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} + \dot{m}_7\widehat{H}_7(T_7) - \dot{m}_8\widehat{H}_8(T_8) = 0$

Otras ecuaciones: (3) $\frac{dW}{dt} = 0$

(4) $T_7 = T_{sat(6bar)} = 158{,}8^oC$

(5) $T_8 = T_7 = 158{,}8^oC$

(6) $\widehat{H}_7(T_7) = \widehat{H}_{vapsat}(158{,}8^oC) = 2755{,}5\ \frac{kJ}{kg}$

(7) $\widehat{H}_8(T_8) = \widehat{H}_{líq\ sat}(158{,}8^oC) = 670{,}4\ \frac{kJ}{kg}$

Heredando, $\frac{dQ}{dt}\ |_{lado\ coraza} = -\frac{dQ}{dt}\ |_{lado\ tubos} = -56115\frac{kJ}{h}$ se obtiene un sistema 5×5, con parte de su solucion en R_5: $\dot{m}_7 = 26{,}9\ \frac{kg}{h}$ y $\dot{m}_8 = 26{,}9\ \frac{kg}{h}$.

SISTEMA S_{IV} (Punto de mezcla):

BALANCE DE MATERIA:

Balance Ácido: (1) $w_{AC,5}\dot{m}_5 + w_{AC,2}\dot{m}_2 = w_{AC,6}\dot{m}_6$

Balance total: (2) $\dot{m}_5 + \dot{m}_2 = \dot{m}_6$

Otras ecuaciones: (3) $w_{AC,2} = 0{,}5$

Heredando $w_{A,5}\dot{m}_5 = 50{,}0$, se ve que resulta un sistema 4×3 que es no soluble, por lo que deben acoplarse los balances de materia y energía para lograr una solución al nuevo sistema:

BALANCE DE ENERGÍA:

Balance Total: (4) $\frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} + \dot{m}_5\widehat{H}_5(T_5) + \dot{m}_2\widehat{H}_2(T_2) - \dot{m}_6\widehat{H}_6(T_6) = 0$

Otras ecuaciones: (5) $\frac{dQ}{dt} = 0$

(6) $\frac{dW}{dt} = 0$

(7) $T_5 = 140^oC$

(8) $T_6 = 120^oC$

(9) $T_2 = 80^oC$

De este modo se produce un sistema 9×9, acoplando los balances, con solución única en R_9. Nótese que este sistema exige un tanteo sobre $w_{AC,6}$ para poder calcular $\widehat{H}_6$. Se deja al lector dicha tarea para que práctique la solución con convergencia de este tipo de sistemas algebraicos de ecuaciones.

Ejemplo 4.9:

Con el fin de concentrar un almibar de sacarosa y fructosa (en este problema la combinación de estos dos azúcares se denomina almibar), que está disponible al 10 % en peso a partir de jugos vegetales, éste se trata por burbujeo con aire en un tanque cerrado. Parte del aire es tomado de la atmósfera, sometiéndolo a procesos de filtrado y ozonizado (desinfección), antes de entrar en contacto con el almibar. El tanque concentrador cerrado se mantiene a presión constante mediante un sistema de control, con el fin de minimizar cualquier reacción colateral que altere las propiedades organolépticas del almibar. La presión de operación es de la de Medellín (0,8421atm). El aire se inyecta en el fondo del tanque a través de un disco distribuidor que produce una fina película de burbujas que al ascender por todo el líquido logran la saturación adiabática del aire que contienen. Parte del aire que sale del tanque concentrador se descarta a la atmósfera como purga, mientras que el resto se mezcla con el aire que sale del filtrado y ozonizado, para disminuir costos. Después de esta mezcla el aire se enfría para condensar parte del agua que contiene. Luego se calienta para disminuir su humedad relativa y obtener así la alimentación gaseosa al concentrador. Se puede considerar que las condiciones de las corrientes son las mostradas en el Diagrama de flujo de Proceso (DP) y que las tuberías y el tanque concentrador están térmicamente aislados. Halle los caudales másicos, energéticos, concentraciones y temperaturas en todo el proceso. En el análisis considere dos posibles condiciones para el cálculo de la entalpía del almibar: 1) Independientemente de la concentración, y 2) Dependiente de la concentración, según la formulación:

$\widehat{H}_{Almibar} = \widehat{H}_{Agua}(T) \times (1 + w_{Almibar})$

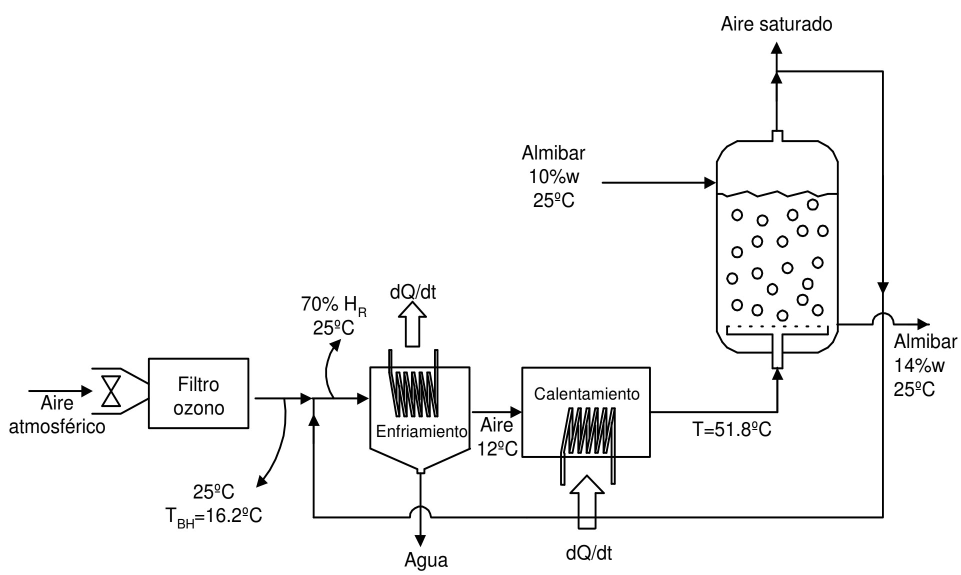


Figura 4.20: Equipo concentrador de almibar

Solución:

Paso 1: Entender el problema y hacer diagrama de proceso.

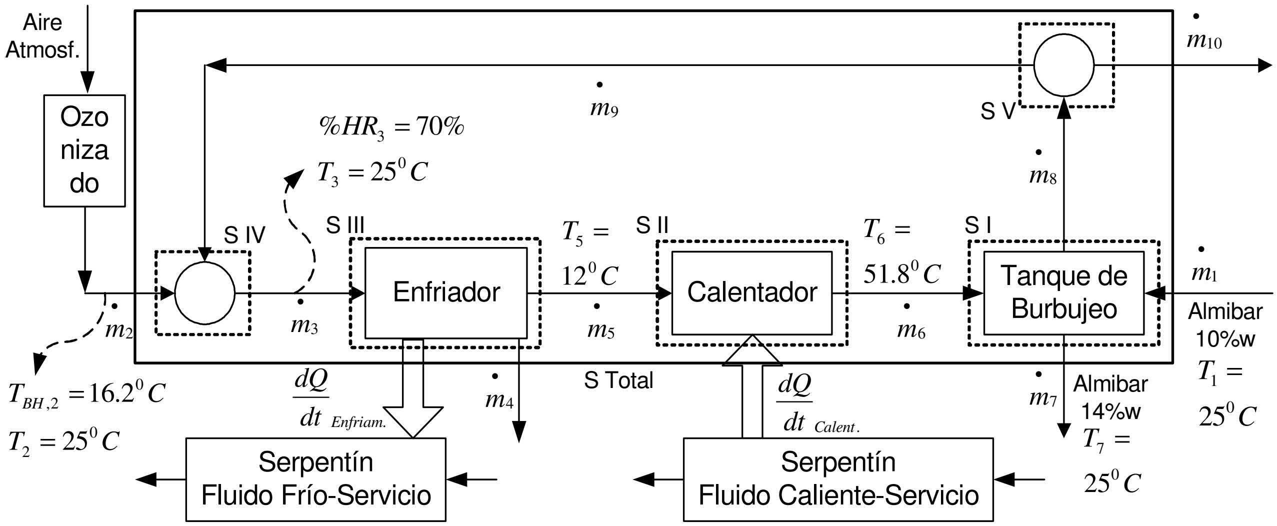


Figura 4.21: Diagrama de flujo en Bloques Ejemplo 3.9.

Paso 2 y 3: Diagrama de flujo en Bloques, ver Figura 4.21.

Paso 4: Tabla de análisis siguiente:

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS		#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
SI CONCENTRADOR (Tanque de Burbujeo)	Materia: *Agua*, *Azúcares*, *Aire*	3	$h_{A,8} = h_{A,Sat.Adiab.}$ ¿? Ver Nota	0		$\dot{m}_1, \dot{m}_6, \dot{m}_7, \dot{m}_8,$ $h_{A,6}, h_{A,8}$	6	B. Materia NO	Sist. Tot. NO	Acoplados NO
	Subtotal B. Materia →	3	Subtotal Otras Ecs. →	0	3	← Totales B. Materia →	6			
	Energía Balance General	1	$dW/dt = 0$, $dQ/dt = 0,$ $T_1 = 25^\circ C$, $T_6 = 51.8^\circ C$, $T_7 = 25^\circ C$, ¿$T_8 = T_{Sat.Adiab.AireEnt.}$?	5		$dW/dt,$ $dQ/dt,$ T_1, T_6, T_7, T_8	6	B. Energía ¿?		
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ecs. →	5	6	← Totales B. Energía →	6			
	TOTAL Balances →	4	TOTAL Otras Ec. →	5	9	← TOTALES SISTEMA →	12			

Nota : Ecuaciones implícitas que sólo sirven si se conoce $h_{A,6}$ y T_6

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS	#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
SII CALENTADOR	Materia Total (No hay interacción másica)	1	-------	0	$\dot{m}_5, \dot{m}_6$	2	B. Materia Sí Con B.C.	Sist. Tot.	Acoplados
	Subtotal B. Materia →	1	Subtotal Otras Ecs. →	0	1 ← Totales B. Materia →	2			
	Energía Balance General	1	$dW/dt = 0,$ $T_5 = 12^\circ C,$ $T_6 = 51.8^\circ C,$	3	$dW/dt,$ $dQ/dt,$ T_5, T_6	4	B. Energía Sí	SÍ	
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ecs. →	3	4 ← Totales B. Energía →	4			
	TOTAL Balances →	2	TOTAL Otras Ec. →	3	5 ← TOTALES SISTEMA →	6			

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS	#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
SIII ENFRIADOR	Materia Agua Aire	2	$h_{A,3} = h_A$ a $25^\circ C$ y $70\% H_R$ $h_{A,5} = h_{Asat.12^\circ C}$	2	$\dot{m}_3, \dot{m}_4, \dot{m}_5$ $h_{A,3}, h_{A,5}$	5	B. Materia Sí Con B.C.	Sist. Tot.	Acoplados
	Subtotal B. Materia →	2	Subtotal Otras Ecs. →	2	4 ← Totales B. Materia →	5			
	Energía Balance General	1	$dW/dt = 0,$ $T_3 = 25^\circ C,$ $T_4 = 12^\circ C$ $T_5 = 12^\circ C$	4	$dW/dt,$ $dQ/dt,$ T_3, T_4, T_5	5	B. Energía Sí	SÍ	NO
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ecs. →	4	5 ← Totales B. Energía →	5			
	TOTAL Balances →	3	TOTAL Otras Ec. →	6	9 ← TOTALES SISTEMA →	10			

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS		#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
SIV MEZCLA	Materia Agua Aire	2	$h_{A,3} = h_A$ a $25^\circ C$ y $70\% H_R$ $h_{A,2} = h_A$ a $25^\circ C$ y $16.2^\circ C T_{BH}$	2	$\dot{m}_2, \dot{m}_3, \dot{m}_9$ $h_{A,2}, h_{A,3}, h_{A,9}$		6	B. Materia NO	Sist. Tot.	Acoplados
	Subtotal B. Materia →	2	Subtotal Otras Ecs. →	2	4	← Totales B. Materia →	6			
	Energía Balance General	1	$dW/dt = 0,$ $dQ/dt = 0$ $T_2 = 25^\circ C,$ $T_3 = 25^\circ C,$	4	$dW/dt,$ $dQ/dt,$ T_2, T_3, T_9		5	↓ B. Energía SÍ	NO NO	
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ecs. →	4	5	← Totales B. Energía →	5			
	TOTAL Balances →	3	TOTAL Otras Ec. →	6	9	← TOTALES SISTEMA →	11			

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS		#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
SV REPARTIDOR	Materia Total	1	------	0	$\dot{m}_8, \dot{m}_9, \dot{m}_{10}$		3	B. Materia NO	Sist. Tot.	Acoplados NO
	Subtotal B. Materia →	1	Subtotal Otras Ecs. →	0	1	← Totales B. Materia →	3			
	Energía No hay interacción Energética	0	----	0	-----		0	↓ B. Energía ----		
	Subtotal B. Energía →	0	Subtotal Otras Ecs. →	0	0	← Totales B. Energía →	0			
	TOTAL Balances →	1	TOTAL Otras Ec. →	0	1	← TOTALES SISTEMA →	3			

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS	#	COMENTARIOS SOLUCIÓN
S TOTAL	Materia Total Agua Aire	3	$h_{A,2}=h_A$ a $25^\circ C$ y $16.2^\circ C\ T_{BH}$	1	$\dot{m}_1, \dot{m}_2, \dot{m}_4, \dot{m}_7, \dot{m}_{10},$ $h_{A,2}, h_{A,10}$	7	B. Materia: NO Sist. Tot.: NO Acoplados: NO
	Subtotal B. Materia →	3	Subtotal Otras Ecs. →	1	4 ← Totales B. Materia →	7	
	Energía Balance General	1	$dW/dt=0,$ $T_2=25^\circ C,$ $T_1=25^\circ C,$ $T_4=12^\circ C,$	4	$dW/dt,$ $dQ/dt,$ $T_1, T_2, T_4, T_7, T_{10}$	7	B. Energía: NO
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ecs. →	4	5 ← Totales B. Energía →	7	
	TOTAL Balances →	4	TOTAL Otras Ec. →	5	9 ← TOTALES SISTEMA →	14	

Paso 5: Mapa de solución: $BC \rightarrow S_{III} \rightarrow S_{II} \rightarrow S_I \rightarrow S_{IV} \rightarrow S_V \dashrightarrow S_{TOTAL}$

Paso 6: Solución secuencial:

Base de cálculo:100 $\frac{kg}{h}$ de Aire Seco (AS) en la corriente $\dot{m}_3$, una (1,0) hora de operación en E.E., por lo tanto $\dot{m}_{AS,3} = 100kgAS$ y en todas las corrientes se omitirá la unidad de tiempo durante la solución de los balances para simplificar la notación.

SISTEMA S_{III} (Enfriador):

BALANCE DE MATERIA

Balance Agua (A): (1) $h_{A,3}\dot{m}_{AS,3} - \dot{m}_4 - h_{AS,5}\dot{m}_{AS,5} = 0$

Balance Aire Seco (AS): (2) $\dot{m}_{AS,3} = \dot{m}_{AS,5}$

Otras ecuaciones: (3) $h_{A,5} =$ humedad saturación $(12^oC) \Rightarrow h_{A,5} = 0{,}01\frac{kgH_2O}{kgAS}$

(4) $h_{A,3} =$ aire a 25^oC y 70 % de humedad relativa $\Rightarrow h_{A,3} = 0{,}016\frac{kgH_2O}{kgAS}$.

Se aclara que todos los datos se psicrometría son tomados de la carta psicrométrica para Medellín, presentada previamente [Cuenta, 1985]. Reemplazando la base de cálculo, se obtiene un sistema 4×4 de solución única:

$0{,}016(100) - \dot{m}_4 - 0{,}01(100) = 0 \Rightarrow \dot{m}_4 = 0{,}6\frac{kgH_2O}{h}$ y por definición: $\dot{m}_3 = \dot{m}_{AS,3}(aire) + \dot{m}_{AS,3} \times h_{A,3}(agua) = 101{,}6\frac{kgmix}{h}$ y $\dot{m}_5 = 101{,}0\frac{kg}{h}$.

BALANCE DE ENERGÍA:

Balance Total: (5) $\frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} + \dot{m}_3\widehat{H}_3(T_3) - \dot{m}_4\widehat{H}_4(T_4) - \dot{m}_5\widehat{H}_5(T_5) = 0$

Otras ecuaciones: (6) $T_3 = 25^oC$

(7) $T_4 = 12^oC$

(8) $T_5 = 12^oC$

(9) $\frac{dW}{dt} = 0$

(10) $\widehat{H}_3(T_3) = \widehat{H}_{aire70\,\%HR}(25^oC)$ que se calcula usando la ecuación discutida previamente para la entalpía de mezclas aire-vapor de agua no saturadas, en la Sección Secado y Humidificación de Gases: $\widehat{H}_{Mix} = [(1{,}005{+}1{,}8795{\times}h_A){\times}T_{BS}[=\,^\circ C]{+}2492{\times}h_A]\frac{kJ}{kg\ AireSeco}$. En este caso:

$$\begin{aligned}\widehat{H}_3(T_3) &= \widehat{H}_{aire70\,\%HR}(25^oC) = [(1{,}005 + 1{,}8795 \times 0{,}016) \times 25 + 2492 \times 0{,}016]\frac{kJ}{kg\ AireSeco} \Rightarrow \\ \widehat{H}_3(T_3) &= 65{,}75\frac{kJ}{kg\ AireSeco}\end{aligned}$$

y como, $h_{A,3} = 0{,}016$, se puede llevar este valor al valor específico por kilogramo de mezcla:

$65{,}75\frac{kJ}{kgAS} \times \frac{1kgAS}{(1+0{,}016)kg_{mix}} = 64{,}7\frac{kJ}{kg_{mix}}$

Concepto de saturación adiabática. En el contacto Gas-Líquido, la operación de humidificación se denomina "adiabática", puesto que no se intercambia calor con los alrededores del sistema G-L. Los valores de entalpía necesarios para aclarar este concepto, tomados de la carta psicrométrica para Medellín y de una carta de vapor, son:

$\widehat{H}_5(T_5) = \widehat{H}_{aire.sat}(12^oC) = 38{,}1\frac{kJ}{kgAS} \times \frac{1kgAS}{(1+0{,}01)kg_{mix}} = 37{,}7\frac{kJ}{kg_{mix}}$. Que calculado usando la fórmula previa da:

$$\begin{aligned}\widehat{H}_5(T_5) &= \widehat{H}_{aire.sat}(12^oC) = [(1{,}005 + 1{,}8795 \times 0{,}01) \times 12 + 2492 \times 0{,}01]\frac{kJ}{kg\ AireSeco} \Rightarrow \\ \widehat{H}_5(T_5) &= 37{,}2\frac{kJ}{kg\ AireSeco} \times \frac{1kgAS}{(1 + 0{,}01)kg_{mix}} = 36{,}8\frac{kJ}{kg_{mix}}\end{aligned}$$

que resulta un valor cercano (apenas 2,4 % de diferencia) al leído de la carta y convertido a unidades específicas de mezcla ($37{,}7\frac{kJ}{kg_{mix}}$), que será el usado en adelante.

Ahora para el agua de la corriente 4, que sale como líquido saturado, se lee su entalpía de una carta de propiedades para el agua [Perry, 1984], cuya Temperatura de referencia para la entalpía es $0{,}01^oC \approx 0^oC$, que es el cero de la carta psicrométrica usada:

$\widehat{H}_4(T_4) = \widehat{H}_{agua.liqsat}(12^oC) = 50{,}4\frac{kJ}{kgAgua}$

En este punto vale la pena un pequeño comentario sobre la entalpía de la mezcla aire-agua en la saturación. Nótese que de la carta psicométrica, a 0^oC, el aire saturado tiene, $h_A = 0{,}0043\frac{kg_{Agua}}{kg_{AS}}$. Como las referencias de entalpía de la tabla son: $\widehat{H}_{agua.liq}(0^oC) = 0$ y $\widehat{H}_{AS}(0^oC) = 0$, luego la entalpía del aire saturado a 0^oC será toda "debida" a la energía utilizada para evaporar los $0{,}0043kg$ de agua de cada kg de Aire seco (AS).

$\lambda_{vapH_2O}(0^oC) = \widehat{H}_{L-V_{H_2O}}(0^oC) = 2501{,}6\frac{kJ}{kg}$

Energía para evaporar 0,0043 kg $H_2O = 10{,}8kJ$

$\widehat{H}_{aire\ sat}(0^oC) \simeq 10{,}8\frac{kJ}{kgAS}$

y leyendo en la carta psicrométrica para Medellín presentada previamente: $\widehat{H}_{aire.sat}(0^oC) = 11{,}1\frac{kJ}{kgAS}$, lo que muestra una aproximación correcta.

Tras esta aclaración, es posible complementar el balance de energía:

$\frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} + \dot{m}_3\widehat{H}_3(T_3) - \dot{m}_4\widehat{H}_4(T_4) - \dot{m}_5\widehat{H}_5(T_5) = 0 \Rightarrow$

$\frac{dQ}{dt} + 101{,}6(64{,}7) - 0{,}6(50{,}4) - 101(37{,}7) = 0$

$\Rightarrow \frac{dQ}{dt}|_{enfriador} = -2735{,}6\frac{kJ}{h} = -759{,}9Watts$

SISTEMA S_{II} (Calentador):

BALANCE DE MATERIA:

Total:	(1)	$\dot{m}_5 = \dot{m}_6$
Otras ecuaciones:	(2)	$h_{A,5} = h_{A,6}$

Heredando, $\dot{m}_5 = 101 \Rightarrow \dot{m}_6 = 101kg_{mix}$

$h_{A,5} = 0{,}01 \Rightarrow h_{A,6} = 0{,}01$

BALANCE DE ENERGÍA:

Balance Total:	(3)	$\frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} + \dot{m}_5\widehat{H}_5(T_5) - \dot{m}_6\widehat{H}_6(T_6) = 0$
Otras ecuaciones:	(4)	$\frac{dW}{dt} = 0$
	(5)	$T_5 = 12^oC$
	(6)	$T_6 = 51{,}8^oC$
	(7)	$\widehat{H}_5(T_5) = 37{,}7\frac{kJ}{kg_{mix}}$
	(8)	$\widehat{H}_6(T_6) = \widehat{H}\underset{h_A=0{,}01}{aire}(51{,}8^oC)$. Usando la misma ecuación ya discuti-

da:

$$\begin{aligned}
\widehat{H}_6(T_6) &= \widehat{H}\underset{h_A=0{,}01}{aire}(51{,}8^oC) = [(1{,}005 + 1{,}8795 \times 0{,}01) \times 51{,}8 + 2492 \times 0{,}01]\frac{kJ}{kg\ AireSeco} \Rightarrow \\
\widehat{H}_6(T_6) &= 77{,}95\frac{kJ}{kg\ AireSeco} \times \frac{1kgAS}{1{,}01kg_{mix}} = 77{,}18\frac{kJ}{kg_{mix}}
\end{aligned}$$

Reemplazando en el balance de energía: $\frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} + \dot{m}_5\widehat{H}_5(T_5) - \dot{m}_6\widehat{H}_6(T_6) = 0 \Rightarrow \frac{dQ}{dt} + 101(37{,}7) - 101(77{,}18) = 0$

$\Rightarrow \frac{dQ}{dt}|_{calent} = 3987{,}5\frac{kJ}{h} = 1{,}11kW$, que es el calor que debe aportarse para calentar el aire húmedo.

SISTEMA S_I (Concentrador):

BALANCE DE MATERIA

Balance Agua: (1) $\dot{m}_1(1-0{,}1)+\dot{m}_{AS,6}h_{A,6}-\dot{m}_7(1-0{,}14)-\dot{m}_{AS,8}h_{A,8}=0$

Balance Aire: (2) $\dot{m}_{AS,6}=\dot{m}_{AS,8}$

Balance Total: (3) $\dot{m}_1+\dot{m}_6-\dot{m}_7-\dot{m}_8=0$

Otras ecuaciones: (4) $h_{A,8}=h_{A\ sat\ adiab}|_{h_A=0{,}01}^{aire(51{,}8^oC)}=0{,}0213\frac{kgH_2O}{kgAS}$

Heredando $\dot{m}_{AS,6}=\frac{101}{1{,}01}=100$ que equivale a recordar que el Aire Seco (AS) es un componente clave que se mueve por todos los equipos sin consumirse (recuerdese que $\dot{m}_{AS,3}=100kgAS$ fue la BC), y $h_{A,6}=0{,}01$, se puede resolver el balance calculando primero el valor total de $\dot{m}_8=100\frac{kgAS}{h}*\frac{(1kgAS+0{,}0213kgH_2O)}{1kgAS}=102{,}13\frac{kg_{mix}}{h}$:

(1) $0{,}9\dot{m}_1+100\times 0{,}01-0{,}86\dot{m}_7-100\times 0{,}0213=0$

(3) $\dot{m}_1+101-\dot{m}_7-102{,}13=0$

llegando a: $\dot{m}_1=3{,}955\frac{kg_{almibar}}{h}$ y $\dot{m}_7=2{,}825\frac{kg_{almibar}}{h}$.

BALANCE DE ENERGÍA

Balance Total: (5) $\frac{dQ}{dt}-\frac{dW}{dt}+\dot{m}_6\widehat{H}_6(T_6)+\dot{m}_1\widehat{H}_1(T_1)$

$-\dot{m}_7\widehat{H}_7(T_7)-\dot{m}_8\widehat{H}_8(T_8)=0$

Otras ecuaciones: (6) $\frac{dW}{dt}=0$

(7) $\frac{dQ}{dt}=0$

(8) $T_1=25^oC$

(9) $T_6=51{,}8^oC$

(10) $T_8=T_{sat\ adiab}=25{,}1^oC$

(11) $\widehat{H}_6(T_6)=77{,}18\frac{kJ}{kg_{mix}}$

(12) $\widehat{H}_8(T_8)=\widehat{H}_{aire\ sat}(25{,}1^oC)=87{,}3\frac{kJ}{kgAS}\times\frac{1}{1{,}0213}=85{,}5\frac{kJ}{kg_{mix}}$

Es en este punto donde se deben recordar las condiciones del proceso para el almibar:

CASO 1): La entalpía del almibar es una incógnita. Como $T_1=25^oC$ y por condición de salida del aire saturado, $T_{out\ aire}=25{,}1^oC$ entonces se puede considerar que, $T_7\simeq 25^oC=T_1$ porque no hay manera de intercambio de calor, y como se asumió que $\widehat{H}_{almibar}=f(T)$ solamente, se tiene $\widehat{H}_1(T_1)=\widehat{H}_7(T_7)=cte=\widehat{H}_{almibar}$ y por lo tanto, retomando el balance de energía con los datos ya conocidos:

$\frac{dQ}{dt}-\frac{dW}{dt}+\dot{m}_6\widehat{H}_6(T_6)+\dot{m}_1\widehat{H}_1(T_1)-\dot{m}_7\widehat{H}_7(T_7)-\dot{m}_8\widehat{H}_8(T_8)=0\Rightarrow$

$\dot{m}_6(77{,}18)+\dot{m}_1\widehat{H}_{almibar}-\dot{m}_7\widehat{H}_{almibar}-\dot{m}_8(85{,}5)=0$. Como $\dot{m}_6=101$, y $\dot{m}_8=102{,}13$, se obtiene: $(\dot{m}_1-\dot{m}_7)\widehat{H}_{almibar}(25^oC)=115\frac{kJ}{h}$, y como $\dot{m}_1-\dot{m}_7=3{,}955-2{,}825=1{,}13\frac{kg}{h}$, se tiene $\widehat{H}_{almibar}(25^oC)\simeq 101{,}7\frac{kJ}{kg_{almibar}}$, valor que resulta adecuado para mezclas de agua y azúcares.

CASO 2): Existe una expresión para calcular la entalpía del almibar. Como $T_1 = 25^oC$ y T_7 es desconocida, pero se puede suponer que: $\widehat{H}_{almibar} = f(T, w_{s-f}) = \widehat{H}_{agua}(T) \times (1 + w_{s-f})$ y por ajuste de la tabla de Entalpía para el agua, se obtiene la siguiente ecuación con un ajuste del 99,9972 % en el intervalo $5-50^oC$: $\widehat{H}_{agua\ liq} = 3{,}8483T^{1{,}0198}; \left[\frac{kJ}{kg}\right], T = [^oC]$. Retomando el balance de energía:

$\frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} + \dot{m}_6\widehat{H}_6(T_6) + \dot{m}_1\widehat{H}_1(T_1) - \dot{m}_7\widehat{H}_7(T_7) - \dot{m}_8\widehat{H}_8(T_8) = 0 \Rightarrow$ y como se sabe que $\dot{m}_6\widehat{H}_6(T_6) - \dot{m}_8\widehat{H}_8(T_8) = 115\frac{kJ}{h}$, entonces: $\dot{m}_1\widehat{H}_1(T_1) - \dot{m}_7\widehat{H}_7(T_7) = 115\frac{kJ}{h} \Rightarrow$

$$3{,}955\frac{kg}{h}_{almibar.in} \times \left[3{,}8487(25^oC)^{1{,}0198}(1 + 0{,}1)\right]\frac{kJ}{kg}$$

$$-2{,}825\frac{kg}{h}_{almibar.out} \times \left[3{,}8487(T_7)^{1{,}0198}(1 + 0{,}14)\right]\frac{kJ}{kg} = 115\frac{kJ}{h}$$

Resolviendo para T_7 que es la única incógnita, se encuentra que:$T_7^{1{,}0198} = 26{,}7 \Rightarrow T_7 = 25{,}05^oC$, lo que implica un leve calentamiento del almibar. Nótese además que por la expresión $\widehat{H}_{almibar} = \widehat{H}_{agua}(T) \times (1 + w_{s-f}) = 3{,}8487(25^oC)^{1{,}0198}(1 + 0{,}1)$ aplica a la corriente 7, se llega a $\widehat{H}_1 = 112{,}8\frac{kJ}{kg}_{almibar}$ y $\widehat{H}_7 = 117{,}1\frac{kJ}{kg}_{almibar}$

SISTEMA S_{IV} (Mezcla):

BALANCE DE MATERIA

Balance Agua: (1) $\dot{m}_{AS,2}h_{A,2} + \dot{m}_{AS,9}h_{A,9} = \dot{m}_{AS,3}h_{A,3}$

Balance Aire: (2) $\dot{m}_{AS,2} + \dot{m}_{AS,9} = \dot{m}_{AS,3}$

con $T_{bs,2} = 25^oC$, y $T_{bh,2} = 16{,}2^oC$ se halla $h_{A,2} = 0{,}0105\frac{kg\ agua}{kg\ AS}$ y como se conoce $BC = \dot{m}_{AS,3} = 100$, $h_{A,3} = 0{,}016$ y $h_{A,9} = h_{A,8} = 0{,}0213$, se obtiene del balance: $\dot{m}_{AS,2}(0{,}0105) + \dot{m}_{AS,9}(0{,}0213) = 100(0{,}016)$. De la ecuación (2): $\dot{m}_{AS,9} = 100 - \dot{m}_{AS,2}$. Reemplazando en (1):

$$0{,}0105\dot{m}_{AS,2} - 0{,}0213\dot{m}_{AS,2} + 2{,}13 = 1{,}6 \Rightarrow \dot{m}_{AS,2} = 49{,}07\frac{kgAS}{h}$$

De la ecuación (2): $\dot{m}_{AS,9} = 100 - 49{,}07 \Rightarrow \dot{m}_{AS,9} = 50{,}92\frac{kgAS}{h}$. Finalmente:

$$\dot{m}_2 = \dot{m}_{AS,2} + \dot{m}_{AS,2}h_{A,2} = 49{,}07 + 49{,}07(0{,}0105) \Rightarrow \dot{m}_2 = 49{,}58\frac{kg\ mix}{h}$$

$$\dot{m}_9 = \dot{m}_{AS,9}(1{,}0213) \Rightarrow \dot{m}_9 = 52\frac{kg\ mix}{h}$$

BALANCE DE ENERGÍA

Balance Total: (3) $\frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} + \dot{m}_2\widehat{H}_2(T_2) + \dot{m}_9\widehat{H}_9(T_9) - \dot{m}_3\widehat{H}_3(T_3) = 0$

Otras ecuaciones: (4) $T_2 = 25^oC$

(5) $T_9 = 25{,}1^oC$

(6) $T_3 = 25^oC$

(7) $\frac{dQ}{dt} = 0$

(8) $\frac{dW}{dt} = 0$

(9) $\widehat{H}_2 = \widehat{H}^{\ aire}_{h_A=0{,}0105}(16{,}2^oC) = [(1{,}005 + 1{,}8795 \times 0{,}0105) \times 16{,}2 +$

$2492 \times 0{,}0105]\frac{kJ}{kg\ AireSeco} \Rightarrow$

$\widehat{H}_2 = 42{,}75\frac{kJ}{kg\ AireSeco} \times \frac{1kgAS}{1{,}0105kg_{mix}} = 42{,}3\frac{kJ}{kg_{mix}}$, además se sabe que $\widehat{H}_9 = \widehat{H}_8 = 85{,}5\frac{kJ}{kg_{mix}}$. Todo lo demás es conocido, por lo tanto, y sólo para efectos de comprobación puesto que este balance no entrega ningún valor nuevo, se llega a:

$\frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} + \overset{\bullet}{m}_2\widehat{H}_2(T_2) + \overset{\bullet}{m}_9\widehat{H}_9(T_9) - \overset{\bullet}{m}_3\widehat{H}_3(T_3) = 0$

$49{,}58(42{,}3) + 52(85{,}5) - 101{,}6(64{,}7) = 0$, que lleva a: $-30{,}3 = 0$, lo que comparado con máximo valor de energía de las corrientes (el valor de $\overset{\bullet}{m}_3\widehat{H}_3(T_3) = 6573{,}5\frac{kJ}{kg}$), representa apenas un error del $e = \frac{30{,}3}{6573{,}5} \times 100 = 0{,}46\,\%$, que es insignificante, con lo cual se verifica el balance de energía.

SISTEMA S_V (Repartidor):

BALANCE DE MATERIA (No hay balance de energía. ¿Sabe el lector por qué?)

Balance Total: (1) $\overset{\bullet}{m}_8 = \overset{\bullet}{m}_9 + \overset{\bullet}{m}_{10}$

Como $\overset{\bullet}{m}_8 = 102{,}13$ y $\overset{\bullet}{m}_9 = 52 \Rightarrow \overset{\bullet}{m}_{10} = 50{,}13\frac{kg\ mix}{h}$

SISTEMA S_{TOTAL} : Comprobación

BALANCE DE MASA

Balance Total: $\overset{\bullet}{m}_1 + \overset{\bullet}{m}_2 = \overset{\bullet}{m}_4 + \overset{\bullet}{m}_7 + \overset{\bullet}{m}_{10}$

$3{,}955 + 49{,}58 = 0{,}6 + 2{,}825 + 50{,}13 \Rightarrow 53{,}535 = 53{,}555$, que muestra una diferencia entre cifras de apenas el $0{,}04\,\%$. lo que comprueba el balance.

BALANCE DE ENERGÍA

Recuérdese que se están realizando sólo para comprobación, por lo tanto se deja al lector para su comprobación y discusión.

Finalmente, este ejemplo permite mencionar otra consideración a tener en cuenta a la hora de construir la Tabla de Análisis del proceso. Se trata de la utilización de datos o ecuaciones adicionales en un sistema (S_I) cuando tales datos pertenecen originalmente a corrientes no participantes (directamente) de S_I, pero que llegan a S_I por medio de otro sistema (S_{II}), pero siendo S_{II} un sistema sin interacción de masa (por lo tanto transparente a las concentraciones $w_{i,j} =_s$ó $x_{i,j} =_s$) o sin interacción de energía (y por lo tanto transparente a las temperatura: $T_i =_s$). Sin embargo, es evidente que una ecuación adicional en S_I, no puede utilizarse en un S_{III}, considerando que pasó por S_{II} contando con la no interacción másica o energética de S_{II}. En este ejemplo, la condición de saturación adiabática del aire que sale del concentrador no puede utilizarse en la resolución del mezclador de aire recirculado con aire fresco.

Capítulo 5

Balances en Procesos Con Reacción Química

El procesamiento de las sustancias para su comercialización y aprovechamiento exige algunas veces de su transformación química. Es en estos casos en los que se llevan a cabo procesos con reacción química. Por lo general, tales procesos implican además de la reacción química, operaciones de transformación física, como las vistas en las secciones previas. Por lo tanto, puede mantenerse la misma orientación en la escritura de los balances de materia y energía, pero adicionando las ecuaciones con un término nuevo. Dicho término da cuenta de la aparición-desaparición de una sustancia dada, debido a una transformación química. Se agrega a los balances de energía otro término que considera la liberación-absorción de energía debida a la reacción química. Finalmente, debe mencionarse la importancia que los procesos reactivos tienen en la mayoría de plantas de procesos, constituyéndose en el corazón de dichas plantas. De ahí que un ingeniero que esté interesado en el análisis de procesos, deba conocer al detalle la manera de formular y operar con balances de materia y energía en procesos que contengan al menos una reacción química.

5.1. Estequiometría Generalizada

Con el fin de poder manejar en los balances la aparición y desaparición de sustancias en un proceso con reacción química, se introduce una "corriente" auxiliar denominada Razón de Producción, en adelante simbolizada como R. Aunque el nombre sugiere sólo aparición de sustancias (productos), R también cubre la desaparición de sustancias (reactivos), tomando una estequiometría generalizada que diferencia claramente la aparición de la desaparición. En esta estequiometría, se asignan signos preestablecidos para los coeficientes estequiométricos de cada sustancia en las reacciones en las cuales participa. De este modo, puede construirse una matriz (o vector en el caso de reacción química única) que describe la estequiometría general del sistema reactivo. Como ejemplo, veamos las siguientes cuatro reacciones, que pueden ocurrir en un sistema de descomposición de caliza (reacción endotérmica), utilizando la combustión del carbono (reacciones exotérmicas) como suministro de energía:

(1) $CaCO_{3\ (s)} \rightarrow CaO_{\ (s)} + CO_{2\ (g)}$

(2) $C_{\ (s)} + \frac{1}{2}O_{2\ (g)} \rightarrow CO_{\ (g)}$

(3) $C_{\ (s)} + O_{2\ (g)} \rightarrow CO_{2\ (g)}$

(4) $S_{\ (s)} + O_{2\ (g)} \rightarrow SO_{2\ (g)}$

Por norma, las reacciones se colocan en las filas de la matriz estequiométrica generalizada, mientras que cada columna representa una sustancia. Los coeficientes estequiométricos se toman con una convención de signo para formar los σ_{ij} que son las entradas de la matriz estequiométrica del sistema reactivo:

	$CaCO_3$	CaO	CO_2	C	O_2	CO	S	SO_2
Rx. Qca. (1)	-1	1	1	0	0	0	0	0
Rx. Qca. (2)	0	0	0	-1	$-\frac{1}{2}$	1	0	0
Rx. Qca. (3)	0	0	1	-1	-1	0	0	0
Rx. Qca. (4)	0	0	0	0	-1	0	-1	1

Se puede notar de inmediato la convención aplicada para los signos de los coeficientes estequiométricos de las ecuaciones químicas balanceadas:

$$\sigma_{ij} = \left\{ \begin{array}{l} > 0,\ \text{si la sustancia } j \text{ es un } \textbf{producto} \text{ en la Rx. Qca. } i. \\ = 0,\ \text{si la sustancia } j\ \ \textbf{NO participa} \text{ en la Rx. Qca. } i. \\ < 0,\ \text{si la sustancia } j \text{ es un } \textbf{reactivo} \text{ en la Rx. Qca. } i. \end{array} \right\}$$

Resulta evidente que la matriz de estequiometría del sistema reactivo es una herramienta poderosa para el análisis del proceso, como se verá más adelante, cuando existen reacciones múltiples. Por ahora solamente utilicemos los σ_{ij} para formular la razón de producción R_{ji} de la sustancia j en la reacción química i, según:

$$R_{ji} = \sigma_{ij} \times r_i \tag{5.1}$$

donde r_i es la velocidad de la reacción química i en unidades molares (*gmol*, *kgmol* o *lbmol*) por unidad de tiempo. Nótese que r_i tiene las mismas unidades que un flujo molar $\dot{n}_i$. Además, como se verá en los ejemplos, su tratamiento es igual al que se realiza con los flujos, a excepción de que en el caso de reacciones reversibles, r_i puede ser negativa. El significado de ese signo menos (si aparece), es que la reacción i está procediendo en el sentido contrario al que se asumió como sentido neto de reacción al formular el balance. Esta característica de las velocidades de reacción r_i mantiene la homogeneidad del vector de flujos molares en cualquier sistema reactivo. Tal condición permite el escalamiento directo de todas las corrientes $\dot{n}_i$ y velocidades de reacción r_i como se aplica a los sistemas sin reacción química:

$$\mathbf{v} = \frac{\dot{n}_{deseado}}{\dot{n}_k} \times [\dot{n}_1\ \dot{n}_2\ ...\ \dot{n}_k\ \dot{n}_{k+1}\ ...\ \dot{n}_m\ r_1\ \ r_2 ... r_i]$$

Un resultado adicional que se obtiene a partir de la matriz estequiométrica del sistemas reactivo es el conjunto mínimo de reacciones químicas independientes que describen completamente el proceso reactivo. Esto se logra usando un procedimiento matemático de reducción Gaussiana de la matriz estequiométrica, hasta identificar la existencia de filas de ceros. En este punto, es posible reconstruir el grupo mínimo de reacciones químicas a partir de la matriz reducida, recordando la convención de filas y columnas. Como alternativa para evaluar la independencia de reacciones químicas, existe una regla empírica que aunque útil para sistemas con pocas reacciones, resulta difícil de aplicar en

sistemas con muchas reacciones. Tal criterio establece que: "*Una reacción química dada es independiente si contiene como reactivo o como producto al menos una sustancia que no esté presente en las demás reacciones químicas del proceso*". En el Ejemplo 5.5 se muestra detalladamente el procedimiento para la determinación de la independencia de las reacciones químicas en un proceso con múltiples reacciones, usando la matriz estequiométrica y usando también el criterio empírico. Finalmente, antes de abordar el planteamiento de balances de materia y energía con miras al análisis de procesos con reacción química, debe recordarse el concepto de reactivo límite. Aunque la mayoría de las veces el problema mismo muestra que sustancia actúa como reactivo limitante, en otras ocasiones debe determinarse desde los datos mismos del proceso, puesto que no resulta evidente. Por definición, el Reactivo Límite (RL) o Limitante, es aquella sustancia que está en la cantidad estequiomértrica más pequeña dentro de la corriente de reactivos que entra al reactor (continuo o $CSTR$) o dentro de los reactivos existentes en la carga inicial al reactor (por lotes o Batch). Si el reactor es de lotes alimentado (Fed Batch) el RL puede cambiar durante la operación. Junto con este concepto, también se define el reactivo en exceso como aquella cantidad por encima de la cantidad necesaria para que una sustancia esté en cantidad estequiométrica en una reacción química dada.

Ejemplo 5.1:

Sea la reacción de combustión completa del etano (C_2H_6), escrita sin balancear como:

$$C_2H_6 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Determinar cuál es el Reactivo Límite (RL) en un combustor al que se alimentan $1{,}54\frac{m^3}{s}$ de etano y $6{,}21\frac{m^3}{s}$ de oxígeno, ambos gases a $1atm$ y 15^oC.

Solución

Los coeficientes estequiométricos de los reactivos en la ecuación balanceada: $C_2H_6+\frac{7}{2}O_2 \rightarrow 2CO_2+3H_2O$, permiten establecer que cada que reacciona $1{,}0gmol$ de etano se consumen $3{,}5gmol$ de oxígeno. Esto ayuda a determinar RL usando las cantidades actuales de reactivos en el combustor. En este caso, lo primero es convertir los flujos volumétricos a flujos molares, para ambos gases. El paso inicial es convertir flujo volumétrico a flujo másico, con las densidades de ambos gases a las condiciones de alimentación al quemador ($1atm$, 15^oC). Según [Perry, 1984], a $1atm$ y 0^oC (se deja al lector verificar que hallando la densidad por la ecuación de estado para gases ideales, se obtienen valores muy similares): $\rho_{Etano}(1atm, 0^oC) = 1{,}3567\frac{g}{L}$, $\rho_{Oxígeno}(1atm, 0^oC) = 1{,}4289\frac{g}{L}$, que deben corregirse por temperatura, utilizando la ecuación de estado para gases ideales, que es válida a esta condición de presión y temperatura: $PV = nRT$ y tomando como base de cálculo un $gmol$ de sustancia y su Masa Molecular MM se tiene $\rho(P_i, T_i) = \frac{n\times MM}{V_i} = \frac{P_i\times MM}{RT_i}$, por lo que al conocer una densidad a una condición dada es posible despejar una densidad a una condición diferente de la relación: $\frac{\rho(1atm,0^oC)}{\rho(1atm,15^oC)} = \frac{\frac{1atm}{R*(0+273)K}\times MM}{\frac{1atm}{R*(15+273)K}\times MM} \Rightarrow \rho(1atm, 15^oC) = \frac{\rho(1atm,0^oC)}{\frac{15+273}{273}} = \frac{\rho(1atm,0^oC)}{1{,}05494}$. Se obtiene por lo tanto:

$\rho_{Etano}(1atm, 15^oC) = \frac{1{,}3567\frac{g}{L}}{1{,}05494} = 1{,}2860\frac{g}{L} = 1{,}2860\frac{kg}{m^3}$

$\rho_{Oxígeno}(1atm, 15^oC) = \frac{1{,}4289\frac{g}{L}}{1{,}05495} = 1{,}3545\frac{g}{L} = 1{,}3545\frac{kg}{m^3}$

y con estas densidades se calculan los flujos másicos:

$\dot{m}_{Etano} = 1{,}54\frac{m^3}{s} \times 1{,}2860\frac{kg}{m^3} = 1{,}9804\frac{kg}{s}$

$\dot{m}_{Oxígeno} = 6{,}21\frac{m^3}{s} \times 1{,}3545\frac{kg}{m^3} = 8{,}4114\frac{kg}{s}$

Ahora con los pesos moleculares de los dos gases se convierten los flujos másicos a flujos molares:

$\dot{n}_{Etano} = \frac{1{,}9804\frac{kg}{s}}{30\frac{kg}{kgmol}} = 0{,}066\frac{kgmol}{s}$

$\dot{n}_{Oxígeno} = \frac{8{,}4114\frac{kg}{s}}{32\frac{kg}{kgmol}} = 0{,}2628\frac{kgmol}{s}$

Con estos valores para los flujos molares de los reactivos al combustor y los coeficientes estequiométricos tomados de la reacción química balanceada se tiene que:

Relación Estequiométrica Teórica:$1Kgmol$ de Etano por cada $3{,}5Kgmol$ de Oxígeno.

Relación Estequiométrica Actual: El combustor opera con un flujo de $0{,}066Kgmol$ de Etano y $0{,}2628Kgmol$ de Oxígeno. Dividiendo ambas cantidades por la menor, da una relación de $1Kgmol$ de Etano por cada $3{,}98Kgmol$ de Oxígeno, lo que muestra que el Etano está en deficiencia respecto a la cantidad estequiométrica requerida. Por lo tanto el RL es el Etano, mientras que el Oxígeno está en exceso. Adicionalmente, la proporción de reactivo en exceso se define de acuerdo con la cantidad estequiométrica:

$$\%Exceso\ de\ Reactivo = \frac{Cantidad\ Actual - Cantidad\ Estequiométrica}{Cantidad\ Estequiométrica} \times 100$$

siendo la cantidad estequiométrica la necesaria para consumir todo el reactivo límite actual. Para el ejemplo que nos ocupa, el exceso de oxígeno será:

$$\%Exceso\ O_2 = \frac{3{,}98kgmol\ O_2 - 3{,}5kgmol\ O_2}{3{,}5kgmol\ O_2} \times 100 = 13{,}71\,\%$$

Otro concepto importante para el abordaje de los balances de materia y energía es el de Conversión Fraccional, tanto la total como la de un sólo paso por el reactor. Es necesario por lo tanto acordar el uso de algunos términos asociados con los procesos con reacción química. Para ello, en la Figura 5.1 se presenta un reactor químico (o proceso reactivo general), en la cual se marcan las corrientes de: Alimento fresco, alimento al proceso (reactor) y producto neto. Es basándose en la concentración del RL en estas corrientes que se definen la Conversión Fraccional Total (CFT) y la Conversión Fraccional de un Paso ($CF1P$):

$$CFT = \frac{\begin{pmatrix}Flujo\ Molar\ del\ R.L.\ en\ el\\ alimento\ fresco\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}Flujo\ Molar\ del\ R.L.\ en\ el\\ producto\ neto\end{pmatrix}}{Flujo\ Molar\ del\ Reactivo\ Límite\ en\ el\ alimento\ fresco}$$

$$CF1P = \frac{\begin{pmatrix}Flujo\ Molar\ del\ R.L.\\ alimentado\ al\ proceso\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}Flujo\ Molar\ del\ del\ R.L.\ en\ el\\ producto\ bruto\end{pmatrix}}{Flujo\ Molar\ del\ reactivo\ límite\ en\ el\ alimento\ al\ proceso}$$

Para asociar estas dos conversiones con el concepto de Razón de Producción de la sustancia j en la i-ésima reacción química R_{ji} y con el concepto de velocidad de la reacción r_i, se debe recordar que

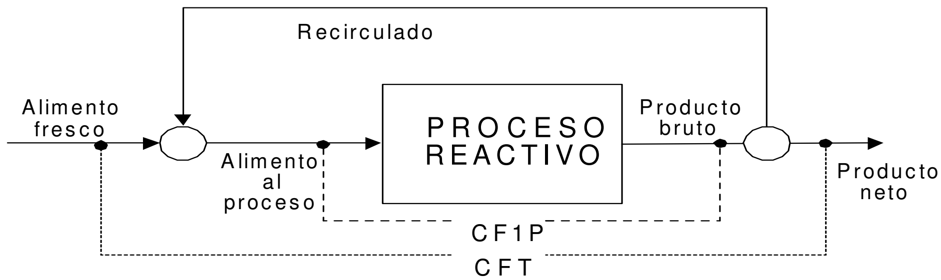


Figura 5.1: Diagrama general de un proceso con reacción química.

cuando existe reacción química, las moles de la sustancia j que entran difieren de las moles de j que salen del reactor. Si para aliviar la carga de subíndices se asume una única reacción química y se opera con flujos molares, entonces $\dot{n}_{j\ Salen} - \dot{n}_{j\ Entran} = R_j$ (con $R_j < 0$ para reactivos y $R_j > 0$ para productos). En cambio, si se operara con flujos másicos se tendría $R_j = \frac{(F_{j\ Sale} - F_{j\ Entra})}{MM_j}$, con MM_j la masa molecular de la sustancia j, lo que dificulta los cálculos al tener que usar las masas moleculares en cada paso. Adicionalmente, las unidades molares permiten usar la ecuación de balance como: $\dot{n}_{j\ Entran} + R_j = \dot{n}_{j\ Salen}$ y sin importar el reactivo en exceso ni la $CF1P$, calcular la velocidad de reacción r contando con el coeficiente estequiométrico σ_j de cada sustancia participante en la reacción: $r = \frac{R_j}{\sigma_j}$. Esto es evidente si se recalcula r pero usando un reactivo[1] que esté en exceso:

$$r = \frac{R_j}{\sigma_j} = \frac{(\text{moles salen } j \text{ por unidad de tiempo}) - (\text{moles entran } j \text{ por unidad de tiempo})}{\sigma_j} =$$

$$\frac{[(\text{moles entran } j \text{ por unidad de tiempo}) - (\text{moles reaccionan } j \text{ por unidad de tiempo})] - (\text{moles entran } j \text{ por unidad de tiempo})}{\sigma_j} =$$

$$\frac{(\text{moles reaccionan } j)}{\sigma_j}$$

que al cancelarse las moles que entran en la formulación final, se hace evidente que sólo interesan en el cálculo las moles que reaccionan de cada reactivo, no las que están en exceso. Las unidades de r son por ejemplo $\frac{kgmol}{s}$, pero ¿ $kgmol$ de quien? En realidad de ningún compuesto específico, puesto que son $kgmol$ como "guarismo"que deben multiplicarse por cada σ_j para hallar las velocidades reales de consumo y producción de cada sustancia. El símbolo r refleja el avance o velocidad de la reacción como un todo. Mencionemos finalmente, que es posible además expresar la $CF1P$ [2] como :

$$CF1P = \frac{\dot{n}_{RL\ Entran} - \dot{n}_{RL\ Salen}}{\dot{n}_{RL\ Entran}} = \frac{\dot{n}_{RL\ Reaccionan}}{\dot{n}_{RL\ Entran}} = -\frac{r \times \sigma_{RL}}{\dot{n}_{RL\ Entran}}$$

y por lo tanto, la velocidad de reacción será : $r = -\frac{\dot{n}_{RL\ Entran} \times CF1P}{\sigma_{RL}}$. Nótese que estas dos expresiones dan la sensación de contar con dos (2) variables en el balance: $CF1P$ y r, pero en realidad

[1] Nótese que para usar no un reactivo sino un producto, deberán alterarse los signos de esta expresión.

[2] Nuevamente se insiste en que esta formulación está hecha para usarse con un reactivo (el RL) y no con los productos. Nótese que para los reactivos $\sigma_{RL} < 0$, con lo cual la $CF1P > 0$.

si se conoce la una, se puede depejar la otra. Lo más normal es usar r como la variables incógnita y cuando se conoce su valor hallar $CF1P$.

Con el fin de permitir la representación de las múltiples posibilidades de los sistemas reactivos industriales, recuérdese el uso de subíndices para indicar la sustancia j en la i-ésima reacción química R_{ji}. Además, en el término de velocidad de la reacción r_i, se puede incluir como superíndice (en numeración romana) el equipo o reactor en el que se está evaluando tal velocidad. Por ejemplo, r_i^{IV} será la velocidad de la i-ésima reacción química tomando lugar en el cuarto (IV) reactor.

5.2. Análisis de Procesos con Reacción Química

Como ya se mencionó en la introducción a este capítulo, existen un buen número de procesos en los cuales se realizan transformaciones en la constitución íntima de la materia (organización atómica). Permítase incluso aquí considerar aquellos cambios en la estructura atómica que no implican adición-sustracción de átomos sino su reordenamiento en formas cristalinas alternas (cúbica, rómbica, etc.), como las ocurridas durante la solidificación de metales o el cocido de arcillas. Esto debido a que tales "reacciones" si bien no implican cambio en la constitución global de la molécula, implican una transformación energética de la especie que se trata. Esto también ocurre en los reordenamientos atómicos de las isomerizaciones y algunas polimerizaciones desde monómeros. Es por lo tanto imprescindible para un ingeniero tener la comprensión necesaria de cualquier proceso reactivo, con el fin de abordar su análisis con miras a diseñar, optimizar o controlar tal proceso.

5.2.1. Un Algoritmo Secuencial de Solución Ampliado

Puesto que los procesos con reacción química no son más que procesos con interacción másica y energética como los vistos en capítulos previos, pero con la adición o sustracción de una especie de sustancia debido a una reacción química, es posible utilizar el mismo algoritmo básico desarrollado en la sección 3.2.1, siempre que se adicionen términos que consideren los efectos sobre la conservación de masa y energía, debidos a la reacción química. Tal algoritmo ampliado puede resultar nuevamente demasiado detallado y plagado de observaciones y sugerencias obvias, pero más vale dejarlas explícitas y no suponer que son tan evidentes para cualquiera que se dejan a cargo de quien realiza el análisis. Los pasos del algoritmo ampliado son (en negrilla los aspectos nuevos respecto del algoritmo inicial cuando no se considera reacción química):

1. Entender el problema y realizar un Diagrama de flujo de Proceso (DP) claro, en el cual se consigne toda la información disponible sobre el proceso: Flujos (másicos, **molares**, energéticos), concentraciones, temperaturas, otras relaciones. Como existe reacción química, deben primero balancearse los **coeficientes estequiométricos** de todas las ecuaciones de reacción, para luego escribir en cada equipo las reacciones químicas que allí toman lugar.

2. Realizar un Diagrama de flujo en Bloques (DB) rotulando los equipos que intervienen y las operaciones que ocurren en el proceso. Transcribir al DF todos los datos del DP, unificando unidades y sistemas de medida. Numerar las corrientes y de ser necesario los equipos y las sustancias químicas que intervengan, aunque para equipos y sustancias, es muy común utilizar directamente sus nombres o abreviaturas de estos. Como se está trabajando con un sistema con reacción química, las unidades a utilizar deben ser **molares** para facilitar los cálculos.

Adicionalmente, una verificación del **reactivo límite** (siempre que aplique), en cada reacción química, facilita los cálculos de conversión de la reacción.

3. Trazar y rotular sobre el DB los posibles sistemas a analizar. Se sugiere trazar por los menos un sistema por equipo u operación unitaria y un sistema que cubra el proceso total. En este punto es necesario analizar la **independencia de las reacciones químicas** que se presentan en un mismo equipo. Se busca con esto formar un conjunto de **reacciones químicas independientes** que representen completamente, pero sin redundancias, las interacciones químicas del sistema. Esto permite escribir la matriz estequiométrica que representa las reacciones químicas independientes presentes en cada uno de los sistemas a analizar.

4. Completar una Tabla de Análisis (TA) que contenga cada uno de los sistemas trazados. En esta TA se consignará la siguiente información para cada sistema: Rótulo o nombre del sistema, posibles ecuaciones de balance (de materia y energía) a plantear, número de tales ecuaciones independientes disponibles, tipo de otras ecuaciones adicionales (equilibrio, relaciones, condiciones de operación, etc) a plantear, número de otras ecuaciones independientes disponibles, variables-incógnitas, número de variables-incógnitas, comentario sobre la solución del sistema de ecuaciones resultante.

5. A partir de la TA determinar un mapa de solución de los balances, seleccionando primero el sistema más determinado y en lo posible con balances desacoplados de materia y energía. Siempre incluir dentro del mapa un sistema que permita comprobar los resultados obtenidos. Esto es posible puesto que siempre se obtiene un sistema que resulta dependiente de los demás.

6. Solucionar secuencialmente los sistemas establecidos para el proceso, en el orden determinado en el mapa de solución y explicitar el vector solución. De ser necesario aprovechar la homogeneidad de los balances de materia y energía respecto a los flujos (másicos[3], energéticos y **velocidades de reacción**) para llevar el vector solución al valor pedido en el planteamiento del problema.

Visto el procedimiento, a continuación se presentan varios casos frecuentes cuando se aborda el análisis de procesos con reacción química. Para cada caso se presenta un ejemplo que aplica el procedimiento e introduce aspectos que los diferencian.

5.2.2. Procesos con Reacción Química Única en Reactor Único

Aunque lograr que sólo una reacción química tome lugar en un sistema implica condiciones de pureza de reactivos muy costosas a nivel de planta, muchos procesos pueden considerarse de reacción química única para efectos prácticos, debido a que las demás reacciones que están en desarrollo avanzan en un grado muy bajo comparado con el grado de avance de la reacción de interés. Adicionalmente, puede considerarse, siempre que el diseño del proceso así lo estipule, que tal reacción única sólo se presenta en un equipo determinado y nunca en otros equipos o líneas de conducción del proceso. Tales procesos, se denominan de Reacción Química Única en Reactor Único, con balances de materia y energía que se constituyen en la base para extender el análisis a sistemas donde más de una reacción o más de un equipo están involucrados.

[3] Recuérdese que los flujos molares no son conservativos. Una reacción puede tener w moles entrando y z moles saliendo, con $w \neq z$.

Ejemplo 5.2:

El amoníaco (NH_3) es un compuesto muy usado industrialmente para la fabricación de abonos, resinas e incluso, productos desinfectantes. Una de las vías de obtención de amoníaco es la reacción química directa entre Hidrógeno y Nitrógeno gaseosos. Uno de los montajes más usados está compuesto de un reactor y un separador, como se presenta en la Figura 5.2. La única reacción química que ocurre en el reactor es:

$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightarrow 2NH_{3(g)}$

Aunque el proceso se reporta en la literatura con varias condiciones de catálisis, que exigen operación a diferentes temperaturas y presiones, aquí se sugiere para los balances de energía (que se dejan al lector), tomar un reactor de lecho fijo con catalizador granular, operando a 600^oC y $100psig$. Como clave, se debe recordar que la reacción es exotérmica, lo que obliga a eliminar calor para mantener el lecho operando a 600^oC. A pesar de que lo ideal sería no aislar térmicamente el reactor para que pierda calor con los alrededores y así se refrigere, esto acarrearía un ambiente de trabajo poco saludable para los operarios, por lo que el reactor se aisla térmicamente. Además, es usual que los gases de salida del separador (enfriados hasta -45^oC para lograr la separación), se mezclen con alimento fresco lo suficientemente caliente para formar el alimento al reactor a 450^oC y evitar un choque térmico que apague la reacción en el primer tramo del reactor. En el proceso en mención, la alimentación fresca al reactor contiene 75,16 % de H_2 , 24,57 % de N_2 y 0,27 % de Ar, todo en base molar. Esa corriente se mezcla con el gas recirculado de modo que la alimentación al reactor contiene 79,52 % de H_2. Por su parte los gases de salida del reactor van a un separador que retira todo el amoníaco sin arrastrar otros gases, con lo que se obtiene una corriente de recirculado que contiene 80,01 % de H_2 . Debido a la presencia de Argón residual en la corriente de alimento, se debe aplicar una purga permanente en la corriente a recircular a la salida del separador. Determine todas las corrientes en moles por unidad de tiempo y sus concentraciones (temperaturas opcionales), si la planta produce $5{,}5\frac{ton}{día}$ de amoníaco.

Solución

El primer paso del algoritmo indica la comprensión total del problema y la realización del DP. Esto ya está listo, contando con la Figura 5.2 y la comprensión que el lector realiza del problema a partir de sus conocimientos de ingeniería. Después de verificar que los coeficientes estequiométricos estén balanceados, es necesario saberse cuál es el RL. Para eso se toma una Base de Cálculo provisional de $100kgmol$ en la corriente de alimento al reactor $\dot{n}_2$. Contando con los datos del problema se tiene que entran $79{,}52kgmol$ de hidrógeno, el cual exige como relación estequiomética: $79{,}52\ kgmol\ H_2 \times \frac{1kgmol\ N_2}{3kgmol\ H_2} = 26{,}51kgmol\ de\ N_2$. Con estos datos y recordando cómo está formada $\dot{n}_2$se llega a: $\dot{n}_2 = 100kgmol = kgmol\ H_2 + kgmol\ N_2 + kgmol\ Ar$ entonces $100kgmol = 79{,}52kgmol\ H_2 + 26{,}51kgmol\ N_2 + kgmol\ Ar$ y finalmente $kgmol\ Ar$ en $\dot{n}_2 = -6{,}03kgmol\ Ar$. Este valor es ilógico (no existen concentraciones negativas), se deduce entonces que el reactivo límite es el Nitrógeno, puesto que el N_2 debe estar en menos cantidad que la estequiométrica calculada para que el argón tenga una concentración positiva.

En el paso dos se pide realizar un Diagrama de flujo en Bloques (DB) y rotular los equipos, mientras que el paso tres del procedimento pide demarcar los sistemas a analizar. Ambos pasos se ilustran con el diagrama de la Figura 5.3.

En el cuarto paso, se completa la Tabla de Análisis (TA) para el problema, la cual se presenta a

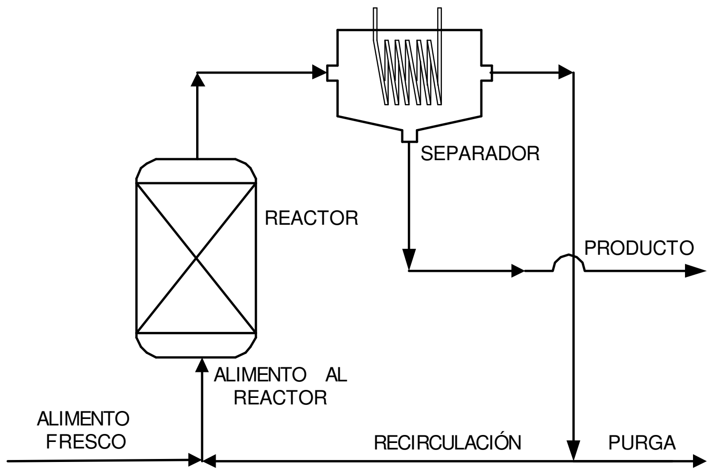


Figura 5.2: Diagrama de flujo del proceso de producción de Amoníaco.

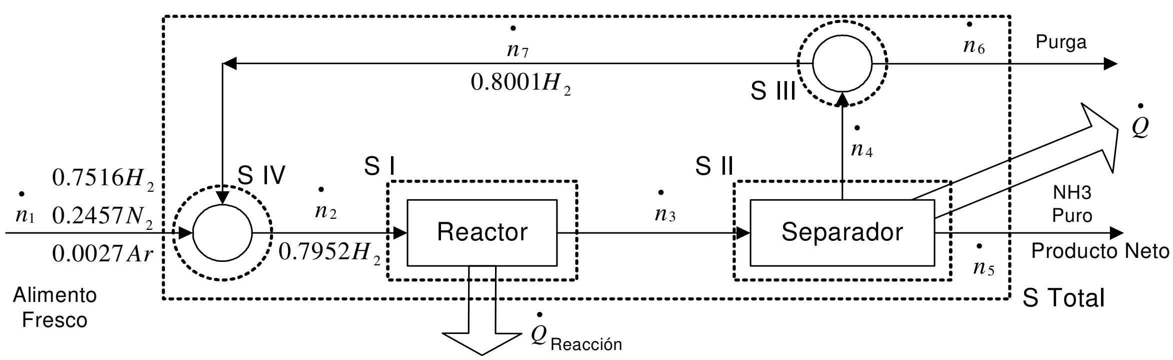


Figura 5.3: Diagrama de bloques del proceso con los sistemas demarcados.

continuación. Nótese que las composiciones de H_2, N_2, y Ar son iguales en las corrientes $\dot{n}_4$, $\dot{n}_7$ y $\dot{n}_6$, debido a que el sistema S_{III} es un separador del flujo $\dot{n}_4$. El $CF1P$ es una ecuación adicional únicamente para el reactor e indica qué tanto de lo que entra como reactivo se convierte en producto en un sólo paso por el reactor. Nótese que r no aporta ecuación adicional. Además, la $CF1P$ brinda una ecuación adicional cuando se conoce su valor. Si dicho valor no se conoce, la $CF1P$ no es ni otra ecuación ni otra incógnita. Esto a pesar de que la ecuación: $r = -\frac{\dot{n}_{RL\ Entran} \times CF1P}{\sigma_{RL}}$ puede ser útil si r y $CF1P$ se asumen incóngnitas, puesto que relaciona a r, a $\dot{n}_{RL\ Entran}$ y a la $CF1P$.

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS	#	COMENTARIOS SOLUCIÓN
SI Reactor	Materia H_2, N_2, NH_3, Ar	4	---- Ver Nota abajo sobre CF1P	0	$\dot{n}_2, \dot{n}_3, y_{H_2,3}$, $y_{N_2,3}, y_{Ar_2,3}$, $y_{N_2,2}, r_1$ Ver Nota 2	7	B. Materia: No Soluble ↓ — Sist. Tot. — Acoplados
	Subtotal B. Materia →	4	Subtotal Otras Ecs. →	0	4 ← Totales B. Materia →	7	
	Energía Balance General	1	dW/dt=0 No hay información completa para balance Energía		dW/dt dQ/dt		B. Energía
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ecs. →		← Totales B. Energía →		
	TOTAL Balances →	5	TOTAL Otras Ec. →		← TOTALES SISTEMA →		

Nota 1: Se podría considerar la Conversión Fraccional de 1 Paso (CF1P) como una ecuación adicional si se conoce su valor: $CF1P = \frac{-r \times \sigma_{RL}}{\dot{n}_2 \times x_{RL,2}} = dato$

Nota 2: La CF1P sería una incógnita si se puede usar como otra ecuación. En este caso no es posible.

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS	#	COMENTARIOS SOLUCIÓN
SII Separador	Materia H_2, N_2, NH_3, Ar	4	----	0	$\dot{n}_3, \dot{n}_4, \dot{n}_5$, $y_{H_2,3}, y_{N_2,3}$, $y_{Ar_2,3}, y_{N_2,7}$	7	B. Materia: No Soluble ↓ — Sist. Tot. — Acoplados
	Subtotal B. Materia →	4	Subtotal Otras Ecs. →	0	4 ← Totales B. Materia →	7	
	Energía Balance General	1	dW/dt=0 dQ/dt=0 No hay datos		dW/dt dQ/dt		B. Energía
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ecs. →		← Totales B. Energía →		
	TOTAL Balances →	5	TOTAL Otras Ec. →		← TOTALES SISTEMA →		

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS		#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
SIII Divisor	Materia Total	1	----	0		$\dot{n}_4, \dot{n}_6, \dot{n}_7$	3	B. Materia NO Soluble	Sist. Tot.	Acoplados
	Subtotal B. Materia →	1	Subtotal Otras Ecs. →	0	1	← Totales B. Materia →	3			
	Energía Balance General	1	dW/dt=0 dQ/dt=0			dW/dt dQ/dt		B. Energía		
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ecs. →			← Totales B. Energía →				
	TOTAL Balances →	2	TOTAL Otras Ec. →			← TOTALES SISTEMA →				

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS		#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
SIV Mezclador	Materia H_2, N_2, Ar	3	----	0		$\dot{n}_1, \dot{n}_2, \dot{n}_7,$ $y_{N_2,7}, y_{N_2,2}$	5	B. Materia No Soluble	Sist. Tot.	Acoplados
	Subtotal B. Materia →	3	Subtotal Otras Ecs. →	0	3	← Totales B. Materia →	5			
	Energía Balance General	1	dW/dt=0 dQ/dt=0			dW/dt dQ/dt		B. Energía		
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ecs. →			← Totales B. Energía →				
	TOTAL Balances →	4	TOTAL Otras Ec. →			← TOTALES SISTEMA →				

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS	#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
S Total	Materia H_2, N_2, NH_3, Ar	4	----	0	$\dot{n}_1, \dot{n}_5, \dot{n}_6,$ $y_{N_2,6}, r_1$	5	B. Materia Si con B.C.	Sist. Tot.	Acoplados
	Subtotal B. Materia →	4	Subtotal Otras Ecs. →	0	4 ← Totales B. Materia →	5			
	Energía Balance General	1	dW/dt=0 No hay información suficiente		dW/dt dQ/dt		B. Energía		
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ecs. →		← Totales B. Energía →				
	TOTAL Balances →	5	TOTAL Otras Ec. →		← TOTALES SISTEMA →				

El quinto paso pide determinar un mapa de solución para los sistemas propuestos. Como se ve de la TA el único sistema con solución usando una base de cálculo (BC) es S_{Total}. Por lo tanto, el mapa propuesto aquí es:

$BC \rightarrow S_{Total} \rightarrow S_{IV} \rightarrow S_{III} \rightarrow S_{II} \dashrightarrow S_I$.

Una pregunta que emerge cuando se compara este ejemplo, que tiene recirculaciones internas, con el desarrollado en 4.7, es: ¿Por qué no es necesario un tanteo sabiendo que el único balance soluble es el Total? Se deja al lector. Pista: ¿Qué tan especificados están los sistemas involucrados en las recirculaciones?

El sexto y último paso del algoritmo consiste en la solución secuencial, siguiendo el mapa previo, de los sistemas de ecuaciones que aparecen al aplicar los balances:

SISTEMA S_{Total}

BALANCES DE MATERIA

Se toma como Base de Cálculo (BC) $100\frac{kgmol}{día}$ en el flujo de entrada al mezclador $\dot{n}_1$, y se considera $1día$ de operación en Estado Estacionario (EE), lo que implica que se tomará $\dot{n}_1 = 100$. Como es obvio, en adelante todos los flujos tendrán unidades de $\frac{kgmol}{día}$. Nótese que todas las concentraciones se expresan como fracciones molares, puesto que existe una reacción química en el proceso.

Balance de H_2:

$y_{H_2,1} \times \dot{n}_1 + R_{H_2} = y_{H_2,6} \times \dot{n}_6$; Por estequiometría, se sabe que R_{H_2} (razón de producción de H_2) se calcula como $R_{H_2} = r_1 \times \sigma_{H_2} = -3r_1$, donde σ_{H_2} es el coeficiente estequiométrico del H_2, que en este caso es negativo porque es un reactivo, y r_1 es la velocidad de reacción en el reactor. Ya que esta es una reacción única, en adelante se nomenclara simplemente como r. Si además se toman los datos del proceso $y_{H_2,1} = 0{,}7516$, $y_{H_2,6} = y_{H_2,7} = 0{,}8001$ (punto de reparto de corrientes!) y la BC, se llega a la ecuación final para este balance:

(1) $75{,}16 - 3r = 0{,}8001\dot{n}_6$

Balance de N_2:

$y_{N_2,1}\dot{n}_1 + R_{N_2} = y_{N_2,7}\dot{n}_6$; Igual que en el caso anterior $R_{N_2} = r \times \sigma_{N_2} = -r$, por lo tanto, usando los datos y la BC, se llega a:

(2) $\quad 24{,}57 + -r = y_{N_2,7}\dot{n}_6$

Balance de Ar:

$y_{Ar,1}\dot{n}_1 + R_{Ar} = y_{Ar,7}\dot{n}_6$; Esta sustancia es inerte para la reacción que se llega a cabo, por lo tanto $R_{Ar} = 0$. Además, como $\sum y_i = 1$, se puede calcular $y_{Ar,7} = 1 - 0{,}8001 - y_{N_2,7} = 0{,}1999 - y_{N_2,7}$, con lo cual se evita introducir al sistema matemático de los balances, una incógnita artifical. Finalmente, reemplazando datos y BC se llega a:

(3) $\quad 0{,}27 = 0{,}1999\dot{n}_6 - y_{N_2,7}\dot{n}_6$

Balance de NH_3:

$0 + R_{NH_3} = \dot{n}_5$; De modo similar a los casos anteriores: $R_{NH_3} = r \times \sigma_{NH_3} = 2r$, por tanto:

(4) $\quad 2r = \dot{n}_5$

El sistema encontrado tiene 4 ecuaciones con 4 incógnitas (r, $\dot{n}_6$, $y_{N_2,7}$ y $\dot{n}_5$), por lo tanto existe solución única en R^4. Resolviendo el sistema de ecuaciones, primero usando (1) y (2) se obtiene: $\dot{n}_6 = 3{,}1936$ y $r = 24{,}20$. Con el valor del flujo $\dot{n}_6$ reemplazado en (3) se halla que $y_{N_2,7} = 0{,}1154$, mientras que con el valor de r reemplazado en (4) se halla que $\dot{n}_5 = 48{,}40$. Finalmente, aprovechando la propiedad de $\sum y_i = 1$, se llega a $y_{Ar,7} = 0{,}0845$ usando el valor previamente hallado para $y_{N_2,7}$ y el dato para $y_{H_2,7}$. ¿Sabe el lector como calcular con estos datos la Conversión Fraccional Total (CFT) del proceso? El valor es $CFT = 0{,}985$.

SISTEMA S_{IV} (Mezclador previo al reactor)

BALANCE DE MATERIA:

Este sistema no presenta reacción química, por lo que los balances son similares a los expuestos en el capítulo anterior. Además, se usan directamente los datos del proceso y la BC que es una corriente de entrada a S_{IV}.

Balance de H_2:

(1) $\quad 75{,}16 + 0{,}8001\dot{n}_7 = 0{,}7952\dot{n}_2$

Balance de N_2:

$24{,}57 + y_{N_2,7}\dot{n}_7 = y_{N_2,2}\dot{n}_2$; Usando la solución de S_{Total} que entregó $y_{N_2,7} = 0{,}1154$, se llega a:

(2) $\quad 24{,}57 + 0{,}1154\dot{n}_7 = y_{N_2,2}\dot{n}_2$

Balance de Ar:

$0{,}27 + y_{Ar,7}\dot{n}_7 = y_{Ar,2}\dot{n}_2$; De modo similar al paso anterior, es posible usar el dato hallado en la solución del sistema total $y_{Ar,7} = 0{,}0845$ para obtener $0{,}27 + 0{,}0845\dot{n}_7 = y_{Ar,2}\dot{n}_2$. Para evitar una incógnita adicional, se reemplaza en esta ecuación $y_{Ar,2} = (1 - 0{,}7952 - y_{N_2,2})$ llegando a la expresión final para este balance:

(3) $\quad 0{,}27 + 0{,}0845\overset{\bullet}{n}_7 = 0{,}2048\overset{\bullet}{n}_2 - y_{N_2,2}\overset{\bullet}{n}_2$

Este sistema resulta soluble en R^3 puesto que presenta 3 ecuaciones y 3 incógnitas ($\overset{\bullet}{n}_7$, $\overset{\bullet}{n}_2$, $y_{N_2,2}$). Despejando $\overset{\bullet}{n}_2$ de (1) y sustituyendo en (2) y (3), se puede resolver un sistema 2×2 que entrega: $\overset{\bullet}{n}_7 = 887{,}26$ y $y_{N_2,2} = 0{,}1286$. Luego reemplazando el valor de $\overset{\bullet}{n}_7$ hallado en (1) se llega a $\overset{\bullet}{n}_2 = 987{,}26$. Finalmente, aprovechando el principio de $\sum y_i = 1$, se halla $y_{Ar,2} = 0{,}0762$.

SISTEMA S_{III} (Punto de reparto a la salida del separador)

BALANCE DE MATERIA:

En este sistema tampoco existe reacción química. Además, al no exisitir interacción másica el único balance posible es el total:

$\overset{\bullet}{n}_4 = \overset{\bullet}{n}_6 + \overset{\bullet}{n}_7$

Heredando los valores ya obtenidos se resuelve esta ecuación hallando que $\overset{\bullet}{n}_4 = 890{,}45$.

SISTEMA S_{II} (Separador)

BALANCE DE MATERIA:

Como tampoco en el separador hay reacción química, aunque sí existe interacción másica, los balances son similares a los presentados en el capítulo anterior.

Balance de H_2:

$y_{H_2,3}\overset{\bullet}{n}_3 = y_{H_2,4}\overset{\bullet}{n}_4$; Como $y_{H_2,4} = y_{H_2,7} = 0{,}8001$ (punto de reparto), se llega a la expresión final:

(1) $\quad y_{H_2,3}\overset{\bullet}{n}_3 = 0{,}8001\overset{\bullet}{n}_4$

Balance de N_2:

(2) $\quad y_{N_2,3}\overset{\bullet}{n}_3 = y_{N_2,4}\overset{\bullet}{n}_4$

Balance de Ar:

$y_{Ar,3}\overset{\bullet}{n}_3 = y_{Ar,4}\overset{\bullet}{n}_4$; Para evitar una incógnita adicional, se reemplaza $y_{Ar,4} = 1 - 0{,}8001 - y_{N_2,4} = 0{,}1999 - y_{N_2,4}$, idéntico al realizado para el sistema total pero ahora involucrando concentraciones en $\overset{\bullet}{n}_4$ que son iguales a las de $\overset{\bullet}{n}_6$ y $\overset{\bullet}{n}_7$ por el caracter de divisor del sistema II. Se llega a la expresión final:

(3) $\quad y_{Ar,3}\overset{\bullet}{n}_3 = 0{,}1999\overset{\bullet}{n}_4 - y_{N_2,4}\overset{\bullet}{n}_4$

Balance Total (posible porque no existe reacción química), que también podría ser balance de NH_3:

(4) $\quad \overset{\bullet}{n}_3 = \overset{\bullet}{n}_4 + \overset{\bullet}{n}_5$

Este sistema tiene cuatro ecuaciones y siete incógnitas ($\overset{\bullet}{n}_3$, $\overset{\bullet}{n}_4$, $\overset{\bullet}{n}_5$, $y_{H_2,3}$, $y_{N_2,3}$, $y_{Ar,3}$, $y_{N_2,4}$). Sin embargo, al heredar valores previamente hallados para $\overset{\bullet}{n}_4$, $\overset{\bullet}{n}_5$ y $y_{N_2,4}$, se reducen las incógnitas a cuatro, pudiendo resolverse el sistema en R^4. Se encuentra que: $\overset{\bullet}{n}_3 = 938{,}85$, $y_{H_2,3} = 0{,}7588$, $y_{N_2,3} = 0{,}1094$ y $y_{Ar,3} = 0{,}0801$. Finalmente, aprovechando la propiedad $\sum y_i = 1$, se llega a que $y_{NH_3,3} = 0{,}0517$.

SISTEMA S_I (Reactor)

Puesto que estos balances se realizan a manera de comprobación de los balances de materia previamente solucionados, se omiten algunos comentarios evidentes en este momento de la solución.

BALANCE DE MATERIA:

Balance de H_2:

(1) $0{,}7952\dot{n}_2 - 3r = y_{H_2,3}\dot{n}_3$

Balance de N_2:

(2) $y_{N_2,2}\dot{n}_2 - r = y_{N_2,3}\dot{n}_3$

Balance de Ar:

(3) $y_{Ar,2}\dot{n}_2 = y_{Ar,3}\dot{n}_3$

Balance de NH_3:

(4) $2r = y_{NH_3,3}\dot{n}_3$

Como se ve, la velocidad de reacción r sólo está involucrada en los balances de S_I (reactor) y de S_{Total} ya que son los únicos sistemas que presentan reacción química. Estas cuatro ecuaciones producen igualdades cuando se reemplazan los valores previamente hallados y los datos del proceso. Lo que si es posible en este punto es calcular la Conversión Fraccional de un Paso ($CF1P$) por el reactor:

$CF1P = -\dfrac{r \times \sigma_{RL}}{\eta_{RLEntran}}$, con σ_{RL} el coeficiente estequiométrico del reactivo límite (N_2) y $\eta_{RLEntran}$ las moles de RL que entran al reactor $\eta_{RLEntran} = y_{N_2,2}\dot{n}_2$. Reemplazando se encuentra que $CF1P = \dfrac{-r(-1)}{y_{N_2,2}\dot{n}_2} = \dfrac{r}{0{,}1286 \times 987{,}26} = \dfrac{24{,}20}{126{,}96} = 0{,}19$. Compárese este valor con el de $CFT = 0{,}985$. ¿Evidencia el lector el efecto de la recirculación sobre la eficiencia de conversión?

La parte final de la solución consiste en llevar todas los valores de corrientes molares hallados usando la BC al valor que se indica como punto de operación del proceso en el enunciado $5{,}5\frac{ton}{día}$ de amoníaco producido. Lo primero es convertir esta corriente de producto a flujo molar. Para ello se toma el peso molecular del amoníaco $MM_{NH_3} = 14 + 3 \times 1 = 17\frac{kg}{kgmol}$. De este modo, los $5500\frac{kg}{día}$ de amoníaco resultan ser $\frac{5500}{17} = 323{,}53\frac{kgmol\ NH_3}{día}$. Con este valor del flujo real molar de producto en la planta y el valor hallado en los balances para la corriente $\dot{n}_5 = 48{,}40\frac{kgmol}{día}$, se halla el factor de conversión a aplicar a la parte homogénea del vector solución: $\frac{ValorDado}{ValorHallado} = \frac{323{,}53}{48{,}40} = 6{,}6845$. De este modo, la parte homogénea del vector solución permite hallar los valores reales de las corrientes en el punto de operación reportado para el proceso:

$\mathbf{v}_{Homog,BC} = [\dot{n}_1, \dot{n}_2, \dot{n}_3, \dot{n}_4, \dot{n}_5, \dot{n}_6, \dot{n}_7, r] = [100\frac{kgmol}{día}, 987{,}26\frac{kgmol}{día}, 938{,}85\frac{kgmol}{día}, 890{,}45\frac{kgmol}{día},$
$48{,}40\frac{kgmol}{día}, 3{,}1936\frac{kgmol}{día}, 887{,}26\frac{kgmol}{día}, 24{,}20\frac{kgmol}{día}]$

Para la conversión de $\mathbf{v}$ al valor real de operación se debe multiplicar la parte homogénea de $\mathbf{v}$ por el factor de conversión $= 6{,}6845$, encontrándose la respuesta final pedida:

$\mathbf{v}_{Homog,solución}$=$[668{,}45\frac{kgmol}{día}, 6599,34\frac{kgmol}{día}, 6275,74\frac{kgmol}{día}, 5952,21\frac{kgmol}{día}, 323,53\frac{kgmol}{día}, 21,35\frac{kgmol}{día}, 5930,89\frac{kgmol}{día}, 161,76\frac{kgmol}{día}]$. Es necesario en este punto hacer un comentario final sobre la normal-

ización[4] de la velocidad de reacción r que se hace considerando que esta variable está en la parte homogénea del vector solución. La velocidad de reacción r se puede escalar pero siempre recordando que en la realidad, dicho valor depende de las condiciones operativas del reactor.

5.2.3. Procesos con Reacción Química Única en Reactores Múltiples

En algunas ocasiones, la reacción química de interés en un proceso no se puede efectuar totalmente en un único reactor, por lo que se procede a realizarla en un "tren" o secuencia de dos o más reactores. En algunas ocasiones, varios de los equipos donde toma lugar la reacción química no son diseñados como reactores químicos, pero debido a su ubicación en la línea de proceso deben soportar que parte de la reacción total se dé en ellos. Cuando por lo menos uno de los productos de la reacción química (incluso si se trata del producto de interés), constituye un freno para el avance mismo de la reacción, debe ser retirado a medida que se produce para que la reacción proceda sin obstáculo. Adicionalmente, si la reacción es reversible, al retirar uno de sus productos se desplaza el equilibrio hacia la reacción directa, según el principio de Lechatelier o ley de acción de masas [Williams and Johnson, 1958; Levenspiel, 1962]. Hasta este punto, la reacción puede llevarse a cabo en un único reactor, contando con equipos auxiliares externos que se encarguen de separar el producto y retornar al reactor los reactivos no consumidos. Pero, si por efectos cinéticos de la catálisis, cuando se retira el producto interferente es necesario someter a la nueva mezcla de reactivos-productos no interferentes a condiciones diferentes a las del reactor principal, se debe recurrir a un reactor adicional, en serie con el primero. En este segundo reactor se efectuará la misma reacción química, pero a otras condiciones de operación. Este es uno de los casos en los cuales se dice que está ocurriendo una reacción química única en múltiples reactores.

Ejemplo 5.3:

En un proceso de recuperación de monómero, a partir de un polímero orgánico de desecho con fórmula $(C_aX_a)_5$, se realiza la misma reacción de rompimiento, primero mediante calor y luego usando calor y un catalizador D, pero procediendo en dos etapas. La reacción produce el monómero libre C_aX_a por la partición en tres sectores de las cadenas poliméricas originales, según:

$$(C_aX_a)_5 \rightarrow (C_aX_{a\ \alpha})_2 + (C_aX_{a\ \beta})_2 + C_aX_a$$

Como se ve, además del producto de interés, se obtienen dímeros con diferente configuración, pero también útiles en otros procesos. El dímero alfa: $(C_aX_{a\ \alpha})_2$ es un interferente para la reacción, pero puede ser retirado bajando la temperatura hasta 80^oC, de modo que se forme un gel de dímero alfa y n-butanol. Dicho gel decanta debido a su peso específico más alto. Por su parte, el dímero beta: $(C_aX_{a\ \beta})_2$ siempre queda en solución aunque sin romperse, retardando el rompimiento de $(C_aX_a)_5$, por lo que al intentar una nueva partición debe hacerse en presencia de un catalizador D. Si se asume que el proceso se lleva a cabo en continuo, esto exige dos reactores en serie, con un separador intermedio, como se ve en la Figura 5.4. Si el proceso se llevara a cabo por lotes (Batch Process) sería posible realizarlo todo en un sólo tanque reactor, pero en tres operaciones: una primera de obtención de monómero, la segunda de separación de dímero alfa y la tercera, nuevamente de obtención de monómero catalizadamente. El sistema en continuo opera en ambos reactores a 105^oC, pero con una Conversión Fraccional de un Paso $CF1P = 0{,}35$ en el primer reactor, mientras

[4] Debe aclararse que este no es un escalado en el sentido de la ingeniería de procesos (aumento de capacidad del proceso), sino una normalización de la respuesta desde la Base de Cálculo (BC), hasta el valor real de flujos del proceso. Recuérdes que r es muy sensible a las condiciones operativas asociadas con el tamaño del reactor.

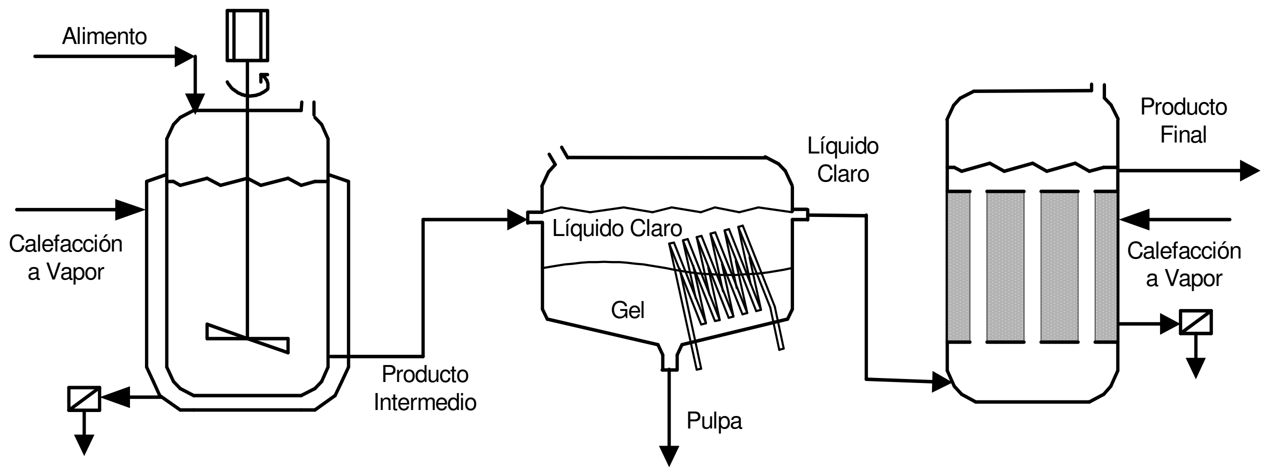


Figura 5.4: Diagrama de flujo de proceso para la recuperación de monómero.

que en el segundo reactor se consume el 63 % del polímero de desecho restante operando con un catalizador D. La operación del proceso es como sigue: a 85^oC se alimentan al primer reactor $98\frac{L}{min}$ de una solución ($\rho = 1{,}23\frac{g}{cc}$) al 30 %$molar$ de polímero de desecho en alcohol butílico (n-butanol: C_4H_9OH). El catalizador se encuentra como sólido granular dentro de los tubos verticales del segundo reactor, sin perderse ni desgastarse. Por su parte, algo del solvente se pierde en el separador, puesto que el gel que forma el dímero alfa $(C_aX_{a\ \alpha})_2$ por el enfriamiento, está constituido en una proporción molar de 3 : 1 dímero a n-butanol. Como datos, se tiene que los pesos moleculares son: polímero de desecho $300\frac{kg}{kgmol}$, dímeros $120\frac{kg}{kgmol}$, monómero libre $60\frac{kg}{kgmol}$ y alcohol butílico $74\frac{kg}{kgmol}$. Las capacidades caloríficas de las soluciones responden a la siguiente ecuación genérica para soluciones de (monómero, dímero, polímero)-solvente: $\widehat{C}_{P\ sln} = 0{,}765 \times x_{solvente} \times \widehat{C}_{P polímero}$. Para usar esta expresión, se debe conocer o hallar en el laboratorio una funcionalidad entre el $\widehat{C}_P$ del polímero de desecho dado y la temperatura. Sea esta expresión la siguiente: $\widehat{C}_P = 26{,}5 + 0{,}28T$, con $\widehat{C}_P\,[=]\,\frac{kJ}{kgmol-K}$ y $T\,[=]\,K$. Por lo tanto, en nuestro caso, $\widehat{C}_{P\ Sln.} = 0{,}765 \times x_{solvente} \times (26{,}5 + 0{,}28T)$. Finalmente, se conoce que el calor de reacción a 105^oC es de $27500\frac{kJ}{kgmol}$ (calor de reacción por cada $kgmol$ de avance de la reacción). Hallar todos los flujos másicos y calóricos, así como todas las concentraciones y temperaturas de las corrientes del proceso.

Solución

El primer paso del algoritmo que indica la comprensión total del problema y la realización del DP ya está completo, contando con la Figura 5.4 y los conocimientos del lector para la cabal interpretación del proceso. En este problema es evidente que el Reactivo Límite (RL) es el polímero de desecho, puesto que es el único reactivo existente. Finalmente, por simplicidad en la nomenclatura, los diversos compuestos se indican así: polímero de desecho=PD, dímero alfa $(C_aX_{a\ \alpha})_2$=DA, dímero beta $(C_aX_{a\ \beta})_2$=DB, monómero libre C_aX_a =ML y el solvente (alcohol butílico C_4H_9OH)=AB.

El paso dos, que pide realizar un Diagrama de flujo en Bloques (DB) y rotular los equipos, se completa con la Figura 5.5, donde además se completa el paso tres del procedimento que pide demarcar los sistemas a analizar. Como se ve, sólo se marcaron tres sistemas, dejando por fuera lo que tiene que ver con la transferencia de calor, tanto en los dos reactores como en el separador. Esto se puede hacer debido a la simplicidad de los balances de materia y energía en los lados

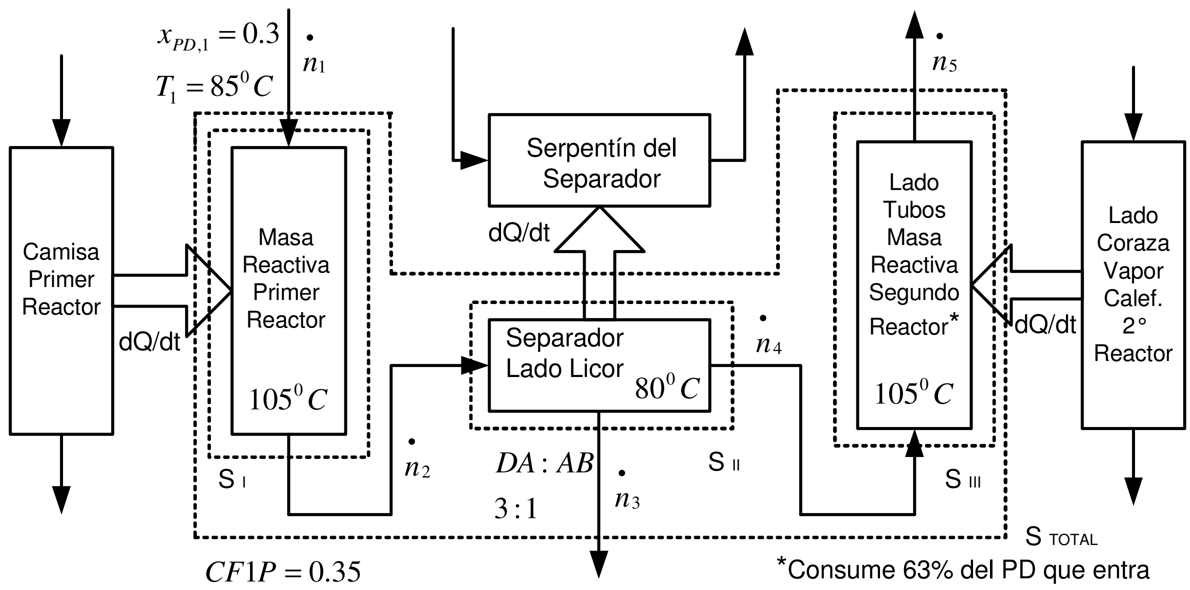


Figura 5.5: Diagrama de flujo en bloques recuperaci ón de monómero.

correspondientes a la camisa, el serpentín y la coraza de los equipos. En caso de necesitar solucionar dichos balances, basta con tomar como dato el $\frac{dQ}{dt}$ calculado para los sistemas correspondientes.

En el cuarto paso, se completa la Tabla de Análisis (TA) para el problema, la cual se presenta a continuación. Se ve que de los cuatro sistemas determinados, la TA sólo presenta tres, esto con el fin de dejar al lector la tarea de completar la TA para el Sistema Total (S_{Total}).

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS		#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
SI Masa en primer reactor	Materia PD, DA, DB, ML, AB	5	CF1P=0.35 Ver Nota abajo sobre expresión alterna.	1	$\dot{n}_1, \dot{n}_2, x_{PD,2}, x_{DA,2}, x_{DB,2}, x_{ML,2}, r^I$		7	B. Materia SI con B.C.	Sist. Tot. SI con B.C.	Aco pla dos NO
	Subtotal B. Materia →	5	Subtotal Otras Ec. →	1	6	← Totales B. Materia →	7			
	Energía Balance General	1	$T_1 = 85^\circ C$ $T_2 = 105^\circ C$ $dW/dt = 0$	3	T_1, T_2 dQ/dt dW/dt		4	B. Energía SI		
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ec. →	4	4	← Totales B. Energía →	4			
	TOTAL Balances →	6	TOTAL Otras Ec. →	4	10	← TOTALES SISTEMA →	11			

Nota: Mejor escribir la siguiente expresión equivalente, que NO adiciona nuevas incógnitas, puesto que *r* si se define en las Incógnitas, mientras que *CF1P* no:

$$\frac{-r * \sigma_{RL}}{\dot{n}_{RL_Entran}} = 0.35$$

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS		#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
								B. Materia	Sist. Tot.	Acoplados?
S_{II} Lado Licor del Separador	Materia PD, DA, DB, ML, AB	5	$x_{DA,4}=0$, $\frac{\dot{n}_{DA,3}}{\dot{n}_{AB,3}}=\frac{3}{1}$	2	$\dot{n}_2, \dot{n}_3, \dot{n}_4, x_{PD,2}, x_{PD,4}, x_{DA,2}, x_{DA,3}, x_{DA,4}, x_{DB,2}, x_{DB,4}, x_{ML,2}, x_{ML,4}$		12	No	No	No
	Subtotal B. Materia →	5	Subtotal Otras Ec. →	2	7	← Totales B. Materia →	12			
	Energía Balance General	1	dW/dt=0 T_2=105ºC $T_3=T_4$ T_4 =80℃	4	dW/dt, dQ/dt, T_2, T_3, T_4		5	B. Energía Si		
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ec. →	4	5	← Totales B. Energía →	5			
	TOTAL Balances →	6	TOTAL Otras Ec. →	6	12	← TOTALES SISTEMA →	17			

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS		#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
								B. Materia	Sist. Tot.	Acoplados?
S_{III} Lado tubos segundo reactor	Materia PD, DA, DB, ML, AB	5	$x_{PD,5}*\dot{n}_5=(1-0.63)*x_{PD,4}*\dot{n}_4$	1	$\dot{n}_4, \dot{n}_5, x_{PD,4}, x_{PD,5}, x_{DA,5}, x_{DB,4}, x_{DB,5}, x_{ML,4}, x_{ML,5}, r^{II}$		10	No	No	No
	Subtotal B. Materia →	5	Subtotal Otras Ec. →	1	6	← Totales B. Materia →	10			
	Energía Balance General	1	dW/dt=0 T_5=105ºC T_4 =80℃	3	dW/dt, dQ/dt, T_4, T_5		4	B. Energía Si		
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ec. →	3	4	← Totales B. Energía →	4			
	TOTAL Balances →	6	TOTAL Otras Ec. →	4	10	← TOTALES SISTEMA →	14			

El quinto paso pide determinar un mapa de solución, el cual es evidente de la TA previa: $BC \rightarrow S_I \rightarrow S_{II} \rightarrow S_{III} \dashrightarrow S_{Total}$.

El sexto y último paso del algoritmo consiste en la solución secuencial, siguiendo el mapa previo, de los sistemas de ecuaciones que aparecen al aplicar los balances:

SISTEMA S_I (Masa Reactiva en Primer Reactor)

BALANCES DE MATERIA:

Balance Polímero de Desecho (PD):

$x_{PD,1}\overset{\bullet}{n}_1 + R_{PD} = x_{PD,2}\overset{\bullet}{n}_2$; Por estequiometría, se sabe que $R_{PD} = -r^I$, además el enunciado dice que $x_{PD,1} = 0{,}3$, por lo tanto la ecuación de este balance queda:

(1) $\quad 0{,}3\overset{\bullet}{n}_1 - r^I = x_{PD,2}\overset{\bullet}{n}_2$

Balance Dímero Alfa (DA):

$0 + R_{DA} = x_{DA,2}\overset{\bullet}{n}_2$; Nuevamente, por estequiometría se sabe que $R_{DA} = r^I$, por lo tanto la ecuación de este balance queda:

(2) $\quad r^I = x_{DA,2}\overset{\bullet}{n}_2$

Balance Dímero Beta (DB):

$0 + R_{DB} = x_{DB,2}\overset{\bullet}{n}_2$; Igual que en el caso anterior, por estequiometría se sabe que $R_{DB} = r^I$, por lo tanto, la ecuación de este balance queda:

(3) $\quad r^I = x_{DB,2}\overset{\bullet}{n}_2$

Balance Monómero Libre (ML):

$0 + R_{ML} = x_{ML,2}\overset{\bullet}{n}_2$; Nuevamente, por estequiometría se sabe que $R_{ML} = r^I$, por lo tanto, la ecuación de este balance queda:

(4) $\quad r^I = x_{ML,2}\overset{\bullet}{n}_2$

Balance Solvente, Alcohol Butílico (AB):

$x_{AB,1}\overset{\bullet}{n}_1 + R_{DA} = x_{AB,2}\overset{\bullet}{n}_2$; Puesto que el solvente no se consume en la reacción $R_{AB} = 0$. Otro dato es que $x_{AB,1} = 1 - 0{,}3 = 0{,}7$. Finalmente, debe expresarse la fracción molar de AB en la corriente 2 en función de las demás, con el fin de evitar una incógnita más $x_{AB,2} = 1 - x_{PD,2} - x_{DA,2} - x_{DB,2} - x_{ML,2}$, llegando a siguiente expresión final para este balance:

(5) $\quad 0{,}7\overset{\bullet}{n}_1 = (1 - x_{PD,2} - x_{DA,2} - x_{DB,2} - x_{ML,2}) \times \overset{\bullet}{n}_2$

Otras Ecuaciones:

$CF1P = 0{,}35$; Esta ecuación resulta más útil si se aprovecha alguna de las definiciones de la conversión fraccional de un paso:

$$CF1P = \frac{\overset{\bullet}{n}_{RL\ Entran} - \overset{\bullet}{n}_{RL\ Salen}}{\overset{\bullet}{n}_{RL\ Entran}} = \frac{\overset{\bullet}{n}_{RL\ Reaccionan}}{\overset{\bullet}{n}_{RL\ Entran}} = -\frac{r \times \sigma_{RL}}{\overset{\bullet}{n}_{RL\ Entran}}$$

Sin embargo, es mejor usar la última, puesto que usando la primera ($CF1P = \frac{\overset{\bullet}{n}_{RL\ Entran} - \overset{\bullet}{n}_{RL\ Salen}}{\overset{\bullet}{n}_{RL\ Entran}}$), aparecen mas incógnitas. Se toma entonces la última equivalencia recordando $\sigma_{RL} = \sigma_{PD} = -1$ y que $\overset{\bullet}{n}_{RL\ Entran} = \overset{\bullet}{n}_{PD\ Entran} = x_{PD,1}\overset{\bullet}{n}_1 = 0{,}3\overset{\bullet}{n}_1$. Reemplazando: $CF1P = -\frac{r \times \sigma_{RL}}{\overset{\bullet}{n}_{RL\ Entran}} \Rightarrow 0{,}35 = -\frac{r^I \times (-1)}{0{,}3 \times \overset{\bullet}{n}_1}$. Con esto se llega la siguiente expresión final para esta ecuación adicional:

(6) $\quad r^I = 0{,}105\overset{\bullet}{n}_1$

Este sistemas tiene 6 ecuaciones y 7 incógnitas $\overset{\bullet}{n}_1, \overset{\bullet}{n}_2, x_{PD,2}, x_{DA,2}, x_{DB,2}, x_{ML,2}$ y r^I. Por lo tanto, basta con fijar una Base de Cálculo (BC) para encontrar una solución única en R^7. Sea un flujo molar de entrada al reactor $\overset{\bullet}{n}_1 = 1000\frac{kgmol}{min}$ de solución de polímero de desecho. Si se toma 1.0

minutos de operación en estado estacionario, se tiene $BC = \dot{n}_1 = 1000kgmol$. Con este dato se inicia la solución del sistema usando la ecuación (6), obteniendo $r^I = 105$. Ahora reemplazando los valores de r y de la BC en (1) a (4):

$0{,}3\dot{n}_1 - r^I = x_{PD,2}\dot{n}_2 \Rightarrow 300 - 105 = x_{PD,2}\dot{n}_2 \Rightarrow 195 = x_{PD,2}\dot{n}_2(1)$

$r^I = x_{DA,2}\dot{n}_2 \Rightarrow 105 = x_{DA,2}\dot{n}_2(2)$

$r^I = x_{DB,2}\dot{n}_2 \Rightarrow 105 = x_{DB,2}\dot{n}_2(3)$

$r^I = x_{ML,2}\dot{n}_2 \Rightarrow 105 = x_{ML,2}\dot{n}_2(4)$

Expandiendo (5): $0{,}7\dot{n}_1 = \dot{n}_2 - x_{PD,2}\dot{n}_2 - x_{DA,2}\dot{n}_2 - x_{DB,2}\dot{n}_2 - x_{ML,2}\dot{n}_2$ y reemplazando la BC en el lazo izquierdo y las igualdades previamente halladas en el lado derecho, se llega a: $700 = \dot{n}_2 - 195 - 105 - 105 - 105$

Por lo tanto, el valor del flujo molar de salida del reactor se puede despejar, hallando $\dot{n}_2 = 1210kgmol$. Finalmente, este valor permite hallar los valores de concentración en fracciones molares de todas las especies de la corriente de salida: $x_{PD,2} = 0{,}161$, $x_{DA,2} = 0{,}087$, $x_{DB,2} = 0{,}087$, $x_{ML,2} = 0{,}087$ y $x_{AB,2} = 0{,}578$. Con esto queda solucionado el balance de materia del primer reactor, que al recordar el tiempo de operación en estado estacionario tomado (1.0 minutos), produce: $\dot{n}_1 = 1000\frac{kgmol}{min}$, $\dot{n}_2 = 1210\frac{kgmol}{min}$ y $r^I = 105\frac{kgmol}{min}$. Las concentraciones son las indicadas previamente.

BALANCE DE ENERGÍA:

Balance General:

(7) $\quad \dot{n}_1\overline{H}_1(T_1) - \dot{n}_2\overline{H}_2(T_2) - r^I\Delta\overline{H}_R(T_R) + \frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} = 0$

Otras Ecuaciones: (8) $T_1 = 85^oC$

(9) $T_2 = 105^oC$

(10) $\frac{dW}{dt} = 0$

reemplazando (10) en (7), usando la definición de $\overline{H}_1$ y $\overline{H}_2$ por medio del $C_{P\ Sln.}$ y heredando los valores de las corrientes molares $\dot{n}_1$, $\dot{n}_2$ y velocidad de reacción r^I del balance de masa, se llega a:

$$\begin{aligned} & 1000\int_{T_{Ref.}}^{85+273} 0{,}765 \times x_{solvente,1} \times (26{,}5 + 0{,}28T)dT \\ & -1210\int_{T_{Ref.}}^{105+273} 0{,}765x_{solvente,2}(26{,}5 + 0{,}28T)dT \\ -105 \times 27500 + \frac{dQ}{dt} &= 0 \end{aligned}$$

Para simplificar el problema se puede tomar como temperatura de referencia $T_{Ref.} = 85 + 273 = 358K$ (que hace cero la primera integral), y recordando que por nuestra nomenclatura el solvente es AB, se llega a la siguiente expresión ya con la integral resuelta:

$$0 - 1210 \times \left[0{,}765 x_{AB,2}(26{,}5T + \frac{0{,}28}{2}T^2)\right]_{358}^{378} - 2887500 + \frac{dQ}{dt} = 0$$

Con el dato $x_{AB,2} = 0{,}578$ y expandiendo la evaluación de la integral:

$$1210 \times 0{,}765 \times 0{,}578 \times \left[26{,}5 \times (378 - 358) + 0{,}14 \times (378^2 - 358^2)\right] + 2887500 = \frac{dQ}{dt}$$

$$1386144{,}5 + 2887500 = \frac{dQ}{dt}$$

Finalmente, se obtiene $\frac{dQ}{dt} = 4273644{,}5\frac{kJ}{min}$. Para hallar los valores de corrientes molares y energéticas del problema real, debe aplicarse el principio de homogenidad para "escalar" los resultados al valor del flujo de entrada real al reactor $98\frac{L}{min}$. Con esto, ya el vector solución quedará escalado. Este caudal debe convertirse en flujo molar para hallar el verdadero $\dot{n}_1$. Para eso, usamos la densidad de la solución de entrada $\rho = 1{,}23\frac{g}{cc} [=] \frac{kg}{L}$ y el peso molecular de la solución, calculado como $MM_{Sln,1} = x_{PD,1}MM_{PD} + x_{AB,1}MM_{AB}$. Reemplazando los datos se halla $MM_{Sln,1} = 0{,}3 \times 300 + 0{,}7 \times 74 = 141{,}8\frac{kg}{kgmol}$. Así, $\dot{n}_{1\ Dato} = (98\frac{L}{min} \times 1{,}23\frac{kg}{L}) \div 141{,}8\frac{kg}{kgmol} = 0{,}85\frac{kgmol}{min}$. La parte homogénea del Vector Solución de acuerdo con la Base de Cálculo tomada es:

$\mathbf{v}_{Homog,BC} = [\dot{n}_1,\ \dot{n}_2,\ r^I,\ (\frac{dQ}{dt})_{PrimerReactor},\ \frac{dW}{dt}]$

$\mathbf{v}_{Homog,BC} = [1000\frac{kgmol}{min},\ 1210\frac{kgmol}{min},\ 105\frac{kgmol}{min},\ 4273644{,}5\frac{kJ}{min}, 0\frac{kJ}{min}]$

Para la conversión de $\mathbf{v}$ al valor real del flujo molar de solución de polímero de desecho dado en el problema ($\dot{n}_{1\ Dato} = 0{,}85\frac{kgmol}{min}$), se debe multiplicar la parte homogénea de $\mathbf{v}$ por el factor de conversión $\frac{ValorDado}{BaseCálculo} = \frac{0{,}85}{1000} = 0{,}00085$, encontrándose la respuesta final pedida:

$\mathbf{v}_{Homog,solución}$=$[0{,}85\frac{kgmol}{min},\ 1{,}0285\frac{kgmol}{min},\ 0{,}08925\frac{kgmol}{min},\ 3632{,}6\frac{kJ}{min},\ 0\frac{kJ}{min}]$

Con relación al valor del $(\frac{dQ}{dt})_{PrimerReactor} = 3632{,}6\frac{kJ}{min}$, vale la pena convertirlo a unidades que puedan compararse con valores reales. Por lo tanto, convertido a kilovatios ($kW = \frac{kJ}{s}$), se tiene $(\frac{dQ}{dt})_{PrimerReactor} = 60{,}5\frac{kJ}{s} = 60{,}5kW$. Para comparar con unidades de "transferencia de calor" que todos conocen, recuérdese nuevamente que un secador eléctrico de pelo normal entrega una potencia de $1500Vatios = 1{,}5kW$, por lo tanto, nuestro proceso consume el equivalente de aproximadamente 40 secadores de pelo para calentar y hacer reaccionar con el grado de avance dado los $98\frac{L}{min}$ de solución de polímero de desecho en butanol. Finalmente, debe mencionarse que en caso de abordar los balances en la camisa de este reactor, se tendrá que $(\frac{dQ}{dt})_{camisa} = -(\frac{dQ}{dt})_{PrimerReactor} = -3632{,}6\frac{kJ}{min}$, puesto que el calor fluye del reactor hacia la camisa.

SISTEMA S_{II} (Lado Licor del Separador). Recuerde que no hay reacción química en este sistema de proceso:

BALANCE DE MATERIA:

Balance Polímero de Desecho (PD):

(1) $x_{PD,2}\dot{n}_2 = x_{PD,4}\dot{n}_4$

Balance Dímero Alfa (DA):

(2) $x_{DA,2}\dot{n}_2 = x_{DA,3}\dot{n}_3 + x_{DA,4}\dot{n}_4$

Balance Dímero Beta (DB):

(3) $x_{DB,2}\dot{n}_2 = x_{DB,4}\dot{n}_4$

Balance Monómero Libre (ML):

(4) $x_{ML,2}\dot{n}_2 = x_{ML,4}\dot{n}_4$

Balance Solvente, Alcohol Butílico (AB):

$x_{AB,2}\dot{n}_2 = x_{AB,3}\dot{n}_3 + x_{AB,4}\dot{n}_4$, pero deben expresarse las fracciones molares de AB en las corrientes 2, 3 y 4 en función de las demás, con el fin de evitar dos incóngnitas adicionales: $x_{AB,2} = 1 - x_{PD,2} - x_{DA,2} - x_{DB,2} - x_{ML,2}$, $x_{AB,3} = 1 - x_{DA,3}$ y $x_{AB,4} = 1 - x_{PD,4} - x_{DB,4} - x_{ML,4}$, llegando a siguiente expresión final para este balance:

(5) $(1 - x_{PD,2} - x_{DA,2} - x_{DB,2} - x_{ML,2})\dot{n}_2 = (1 - x_{DA,3})\dot{n}_3 + (1 - x_{PD,4} - x_{DA,4} - x_{DB,4} - x_{ML,4})\dot{n}_4$

Otras Ecuaciones: (6) $x_{DA,4} = 0$

(7) $\frac{moles_{DA,3}}{moles_{AB,3}} = \frac{\eta_{DA,3}}{\eta_{AB,3}} = \frac{3}{1} \Rightarrow \eta_{DA,3} = 3\eta_{AB,3} \Rightarrow x_{DA,3} = \frac{\eta_{DA,3}}{\eta_{DA,3}+\eta_{AB,3}} = \frac{3}{3+1} = 0{,}75$

El sistema contiene siete ecuaciones y 12 incógnitas: $\dot{n}_2$, $\dot{n}_3$, $\dot{n}_4$, $x_{PD,2}$, $x_{DA,2}$, $x_{DB,2}$, $x_{ML,2}$, $x_{DA,3}$, $x_{PD,4}$, $x_{DA,4}$, $x_{DB,4}$ y $x_{ML,4}$. Por lo tanto, no es soluble. Sin embargo, considerando que ya el sistema S_I fue resuelto, se pueden usar los valores hallados previamente para $\dot{n}_2$ y cuatro concentraciones de la corriente 2. Con esto, el número de incógnitas disminuye de 12 a 7 resultando el sistema con solución única en R^7. El sistema a resolver es ahora (nótese los reemplazos de los valores heredados de S_I y el uso de $\dot{n}_2$ en su valor ya escalado $1{,}0285\frac{kgmol}{min}$ puesto que se convirtió desde el paso anterior la BC al valor real):

(1) $0{,}161 \times 1{,}0285 = x_{PD,4}\dot{n}_4$

(2) $0{,}087 \times 1{,}0285 = x_{DA,3}\dot{n}_3 + x_{DA,4}\dot{n}_4$

(3) $0{,}087 \times 1{,}0285 = x_{DB,4}\dot{n}_4$

(4) $0{,}087 \times 1{,}0285 = x_{ML,4}\dot{n}_4$

(5) $0{,}578 \times 1{,}0285 = (1 - x_{DA,3})\dot{n}_3 + (1 - x_{PD,4} - x_{DA,4} - x_{DB,4} - x_{ML,4})\dot{n}_4$

(6) $x_{DA,4} = 0$

(7) $x_{DA,3} = 0{,}75$

Haciendo las operaciones indicadas, expandiendo (5) y reemplazando (6) y (7) en (2) y (5) se llega a:

(1*) $0{,}165 = x_{PD,4}\dot{n}_4$

(2*) $0{,}0895 = 0{,}75\dot{n}_3$

(3*) $0{,}0895 = x_{DB,4}\dot{n}_4$

(4*) $0{,}0895 = x_{ML,4}\dot{n}_4$

(5*) $0{,}595 = 0{,}25\dot{n}_3 + \dot{n}_4 - x_{PD,4}\dot{n}_4 - x_{DB,4}\dot{n}_4 - x_{ML,4}\dot{n}_4$

De (2*) se obtiene que $\dot{n}_3 = 0{,}1192$, que reemplazado en (5*) junto con (1*), (3*) y (4*) conduce a: $0{,}595 = 0{,}25 \times 0{,}1192 + \dot{n}_4 - 0{,}165 - 0{,}0895 - 0{,}0895 \Rightarrow \dot{n}_4 = 0{,}9093$. Finalmente, con este valor de $\dot{n}_4$ es posible hallar las concentraciones como fracción molar en dicha corriente: $x_{PD,4} = 0{,}181$; $x_{DB,4} = 0{,}0984$; $x_{ML,4} = 0{,}0984$ y $x_{AB,4} = 0{,}622$.

BALANCE DE ENERGÍA:

Balance General:

(8) $\dot{n}_2\overline{H}_2(T_2) - \dot{n}_3\overline{H}_3(T_3) - \dot{n}_4\overline{H}_4(T_4) - r_{Gel} * \Delta\overline{H}_{Gelific.}(T_4) + \frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} = 0$

En este caso no se considerará costo energético para la formación del gel $\Delta\overline{H}_{Gelific.}(T_4) = 0$, aunque en la formulación del balance se incluye la cinética de formación del gel, a través de una velocidad de formación de gel $r_{Gel}[=]\frac{kgmolGel}{min}$. El valor de r_{Gel} no es necesario porque se asumió cero el $\Delta\overline{H}_{Gelific.}$. Esto implica que por el sólo hecho de descender la temperatura en el separador se da la formación del gel. Adicionalmente, este supuesto también implica que el contenido energético del gel es idéntico al de sus materias constituyentes (dímero alfa y n-butanol), ponderados por sus fracciones molares en el gel formado. ¿Recuerda la ley ideal de mezclas? Si esto no se asume, debería hallarse en la literatura o calcularse en laboratorio un valor para $\Delta\overline{H}_{Gelific.}(T_4)$.

Otras Ecuaciones: (9) $T_2 = 105^oC$

(10) $T_3 = 80^oC$

(11) $T_4 = 80^oC$

(12) $\frac{dW}{dt} = 0$

reemplazando (12) en (8), usando la definición de $\overline{H}$ por medio del $\overline{C}_P$ y heredando los valores reales (ya escalado!) de las corrientes molares $\dot{n}_2$, $\dot{n}_3$ y $\dot{n}_4$, se llega a:

$$\begin{aligned} & 1{,}0285\int_{T_{Ref.}}^{105+273} 0{,}765x_{solvente,2}(26{,}5 + 0{,}28T)dT \\ & -0{,}1192\int_{T_{Ref.}}^{80+273} C_{P\ Gel}(T)dT \\ & -0{,}9093\int_{T_{Ref.}}^{80+273} 0{,}765x_{solvente,4}(26{,}5 + 0{,}28T)dT \\ +\frac{dQ}{dt} \quad = \quad & 0 \end{aligned}$$

Para simplificar el problema se puede tomar como temperatura de referencia $T_{Ref.} = 80 + 273 = 353K$. De este modo, no es necesario conocer la entalpía (ni el $\overline{C}_P$) de la corriente 3, que es el Gel con solvente. Recordando además que por nomenclatura el solvente es AB, se llega a la siguiente expresión ya con la integral resuelta:

$$1{,}0285 \times \left[0{,}765 x_{AB,2}(26{,}5T + \frac{0{,}28}{2}T^2)\right]_{353}^{378} + \frac{dQ}{dt} = 0$$

Nuevamente, con el dato $x_{AB,2} = 0{,}578$ y expandiendo la evaluación de la integral se obtiene $\frac{dQ}{dt} = -1178{,}2\frac{kJ}{min}$, que ya corresponde a la escala del problema real, puesto que todas las corrientes usadas ya estaban normalizadas a sus valores de flujos reales en el proceso. Vale la pena convertir este calor a kiloVatios ($kW = \frac{kJ}{s}$). Se tiene $(\frac{dQ}{dt})_{Licor} = -19{,}6\frac{kJ}{s} = -19{,}6kW$. Para comparar con unidades de "transferencia de calor" que todos conocen, debe recordarse que se trata de un enfriamiento y no de un calentamiento. Por lo tanto, se deben utilizar unidades de refrigeración. En este caso, se tiene que 1.0 toneladas de refrigeración[5], tienen la siguiente equivalencia: $1tonref = 3{,}5168kW$. En consecuencia, nuestro separador requiere una capacidad de enfriamiento de $5{,}57tonref$. ¿Cuánta es la capacidad de una nevera normal de casa?. Aproximadamente de $0{,}1tonref$ que en potencia es alrededor de $350W$. Por lo tanto, nuestro sistema refrigera con una capacidad similar a 56 neveras caseras. Nuevamente, en caso de abordar los balances para el serpentín, se debe considerar que $(\frac{dQ}{dt})_{serpentín} = -(\frac{dQ}{dt})_{Licor} = 1178{,}2\frac{kJ}{min}$, que como se ve refleja en su signo el sentido de flujo del calor.

SISTEMA S_{III} (Lado Tubos Segundo Reactor):

BALANCES DE MATERIA:

Balance Polímero de Desecho (PD):

$x_{PD,4}\dot{n}_4 + R_{PD} = x_{PD,5}\dot{n}_5$; Por estequiometría, se sabe que $R_{PD} = -r^{II}$, entonces:

(1) $x_{PD,4}\dot{n}_4 - r^{II} = x_{PD,5}\dot{n}_5$

Balance Dímero Alfa (DA):

$0 + R_{DA} = x_{DA,5}N_5$; Nuevamente, por estequiometría se sabe que $R_{DA} = r^{II}$:

(2) $r^{II} = x_{DA,5}N_5$

Balance Dímero Beta (DB):

$x_{DB,4}\dot{n}_4 + R_{DB} = x_{DB,5}\dot{n}_5$; Igual que en el caso anterior, $R_{DB} = r^{II}$:

(3) $x_{DB,4}\dot{n}_4 + r^{II} = x_{DB,5}\dot{n}_5$

Balance Monómero Libre (ML):

$x_{ML,4}\dot{n}_4 + R_{ML} = x_{ML,5}\dot{n}_5$; Nuevamente $R_{ML} = r^{II}$:

(4) $x_{ML,4}\dot{n}_4 + r^{II} = x_{ML,5}\dot{n}_5$

Balance Solvente, Alcohol Butílico (AB):

$x_{AB,4}\dot{n}_4 + R_{DA} = x_{AB,5}\dot{n}_5$; Puesto que el solvente no se consume en la reacción $R_{AB} = 0$. Además, debe expresarse la fracción molar de AB en las corrientes 4 y 5 en función de las demás, con el fin de evitar una incógnita más $x_{AB,4} = 1 - x_{PD,4} - x_{DB,4} - x_{ML,4}$ y $x_{AB,5} = 1 - x_{PD,5} - x_{DA,5} - x_{DB,5} - x_{ML,5}$. Así, la expresión final para este balance es:

[5] Por definición, 1.0 toneladas de refrigeración, equivale al calor que absorbe una tonelada corta ($2000lbs = 905{,}1847kg$) de hielo para derretirse en 24 horas. La equivalencia es: $1{,}0tonref = 200{,}2\frac{BTU}{min} = 4{,}72HP = 3{,}5kW$.

(5) $(1 - x_{PD,4} - x_{DB,4} - x_{ML,4})\dot{n}_4 = (1 - x_{PD,5} - x_{DA,5} - x_{DB,5} - x_{ML,5})\dot{n}_5$

Otras Ecuaciones:

Se convierte el 63 % de PD. Esto se puede expresar como: $\dot{n}_{PD,5} = \dot{n}_{PD,4} - \dot{n}_{PD,Reaccionan}$. Y según el dato, 63 de cada 100 moles de PD que entran reaccionan, por lo tanto: $\dot{n}_{PD,Reaccionan} = 0{,}63 \times \dot{n}_{PD,4}$. Entonces: $\dot{n}_{PD,5} = (1 - 0{,}63) \times \dot{n}_{PD,4}$ y luego expresar las moles de PD en las corrientes usando su fracción y el valor de la corriente:

(6) $x_{PD,5} \times \dot{n}_5 = 0{,}37 \times x_{PD,4} \times \dot{n}_4$

El sistema contiene seis ecuaciones y 10 incógnitas: $\dot{n}_4$, $\dot{n}_5$, $x_{PD,4}$, $x_{DB,4}$, $x_{ML,4}$, $x_{PD,5}$, $x_{DA,5}$, $x_{DB,5}$, $x_{ML,5}$ y r^{II}. Por lo tanto, no es soluble. Sin embargo, considerando que ya el sistema S_{II} fue resuelto, se pueden usar los valores hallados previamente para $\dot{n}_4$ y tres concentraciones de la corriente 4 (la cuarta concentración no era incógnita declarada en la ecuación (5)). Con esto, el número de incógnitas disminuye de 10 a 6 resultando el sistema con solución única en R^6. El sistema a resolver es ahora (nótese los reemplazos de los valores heredados de S_{II} y el uso de $\dot{n}_4$ en su valor ya escalado $\dot{n}_4 = 0{,}9093 \frac{kgmol}{min}$):

(1*) $0{,}181 \times 0{,}9093 - r^{II} = x_{PD,5}\dot{n}_5$

(2*) $r^{II} = x_{DA,5}\dot{n}_5$

(3*) $0{,}0984 \times 0{,}9093 + r^{II} = x_{DB,5}\dot{n}_5$

(4*) $0{,}0984 \times 0{,}9093 + r^{II} = x_{ML,5}\dot{n}_5$

(5*) $0{,}622 \times 0{,}9093 = \dot{n}_5 - x_{PD,5}\dot{n}_5 - x_{DA,5}\dot{n}_5 - x_{DB,5}\dot{n}_5 - x_{ML,5}\dot{n}_5$

(6*) $x_{PD,5}\dot{n}_5 = 0{,}37 \times 0{,}181 \times 0{,}9093$

De (6*) se obtiene $x_{PD,5}\dot{n}_5 = 0{,}0609$, que puede reemplazarse en (1*) para obtener $r^{II} = 0{,}1037$. ¿Sabe el lector como calcular la $CF1P$ del reactor II? $CF1P^{II} = 0{,}63$. Con el valor r^{II} encontrado, se calcula el lado izquierdo de (2*), (3*) y (4*):

(2*) $0{,}1037 = x_{DA,5}\dot{n}_5$

(3*) $0{,}1932 = x_{DB,5}\dot{n}_5$

(4*) $0{,}1932 = x_{ML,5}\dot{n}_5$

Estos valores, junto con el valor $x_{PD,5}\dot{n}_5 = 0{,}0609$ hallado arriba, son reemplazados en (5*) para calcular el valor de la corriente de salida del segundo reactor $\dot{n}_5 = 1{,}1166 \frac{kgmol}{min}$. Con este valor se hallan ahora las concentraciones de la corriente de salida: $x_{PD,5} = 0{,}0545$, $x_{DA,5} = 0{,}0929$, $x_{DB,5} = 0{,}1730$, $x_{ML,5} = 0{,}1730$ y $x_{AB,5} = 0{,}5066$. De este modo, queda solucionado el balance de materia para el segundo reactor, con valores de caudales ya correspondientes al valor dado en el enunciado del problema $98 \frac{L}{min}$ de solución de polímero de desecho en alcohol butílico. ¿Sabe el lector con estos resultados como calcular la CFT de la planta? $CFT = 0{,}7613$.

BALANCE DE ENERGÍA:

Balance General:

(7) $\overset{\bullet}{n}_4\overline{H}_4(T_4) - \overset{\bullet}{n}_5\overline{H}_5(T_5) - r^{II}\Delta\overline{H}_R(T_R) + \frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} = 0$

Otras Ecuaciones: (8) $T_4 = 80^oC$

(9) $T_5 = 105^oC$

(10) $\frac{dW}{dt} = 0$

reemplazando (10) en (7), usando la definición de $\overline{H}_4$ y $\overline{H}_5$ por medio del $\overline{C}_{P\ Sln.}$ y heredando los valores de las corrientes molares $\overset{\bullet}{n}_4$, $\overset{\bullet}{n}_5$ (ya escaladas!) y la velocidad de reacción en el segundo reactor r^{II} del balance de masa, se llega a:

$$\begin{aligned} & 0{,}9093\int_{T_{Ref.}}^{80+273} 0{,}765x_{solvente,4}(26{,}5+0{,}28T)dT \\ & -1{,}1166\int_{T_{Ref.}}^{105+273} 0{,}765x_{solvente,5}(26{,}5+0{,}28T)dT \\ -0{,}1037\times 27500+\frac{dQ}{dt} &= 0 \end{aligned}$$

Nuevamente, para simplificar el problema se puede tomar como temperatura de referencia $T_{Ref.} = 80 + 273 = 353K$ y recordando que por nuestra nomenclatura el solvente es AB, se llega a la siguiente expresión ya con la integral resuelta:

$$-1{,}1166\times\left[0{,}765x_{AB,2}(26{,}5T+\frac{0{,}28}{2}T^2)\right]_{353}^{378} - 2851{,}8 + \frac{dQ}{dt} = 0$$

Con el dato $x_{AB,5} = 0{,}5066$ y resolviendo, se obtiene $\frac{dQ}{dt} = 4245{,}6\frac{kJ}{min}$. Convertido a kiloVatios ($kW = \frac{kJ}{s}$), se tiene $(\frac{dQ}{dt})_{Segundo\ Reactor} = 70{,}76\frac{kJ}{s} = 70{,}76kW$. ¿Cómo llevarlos a unidades más cercanas de transferencia de calor?. ¿Cómo interpretar este valor si se quieren realizar los balances en el lado de la coraza?.

Con relación al cuarto sistema (S_{Total}), se deja al lector para verificar los resultados previamente hallados.

5.2.4. Procesos con Reacciones Químicas Múltiples en Reactor Único

Este es tal vez uno de los casos más frecuentes a nivel industrial cuando se opera con un sólo reactor, puesto que como se dijo en la parte introductoria a este capítulo, por lo general ocurren simultáneamente dos o más reacciones químicas. Esto puede tener como causa dos circunstancias: 1) Operando con reactivos puros, existen en el sistema reacciones múltiples inherentes. 2) Operando con reactivos de grado industrial, aparece contaminación de las materias primas (reactivos) con sustancias que también reaccionan. En el primer caso, es posible que las reacciones simultáneas hagan parte de la ruta de reacción para obtener el producto de interés, reacciones en cadena o consecutivas, por lo que todas deben llevarse a cabo. También es posible que las reacciones simultáneas sean reacciones competitivas por algún reactivo, reacciones laterales, lo que obligaría a bloquearlas para favorecer la reacción principal (la que da el producto de interés). Este último caso es de bastante ocurrencia, por

lo que se han desarrollado diversos métodos para minimizar el avance de las reacciones "parásitas" en el reactor. Estos métodos implican alguna intervención sobre las condiciones de las reacciones químicas, por ejemplo alterando los equilibrios con catalizadores u operando a temperaturas límite para la reacción de interés pero que inactivan las reacciones "parásitas". Otro método, usual en reacciones reversibles, es desplazar la reacción parásita con la adición de uno de sus productos. Todo lo anterior vuelve a poner el énfasis en la matriz estequiométrica generalizada que describe, con un grupo independiente de reacciones (sin redundancia) las transformaciones químicas que ocurren en el proceso.

Ejemplo 5.4:

A un horno vertical de hogar móvil (parrilla tipo banda trasportadora), se carga piedra caliza (que puede considerarse Carbonato de Calcio $CaCO_3$), y coque (carbono C), ambos triturados y a 25^oC. Por el fondo del horno se introduce aire seco, que permite la combustión completa del coque. De este modo es posible la descomposición del $CaCO_3$ según:

(1) $CaCO_{3(S)} \rightarrow CaO_{(S)} + CO_{2(g)}$

utilizando el calor que proporciona la combustión del coque:

(2) $C_{(S)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$

También por el fondo del horno se descarga la cal viva, CaO a 950^oC, que contiene 1 % molar de $CaCO_3$ y 5 % molar de C, ambos el sobrante de los reactivos que no se consumieron. Los gases del horno, que contienen únicamente CO_2 y N_2, se descargan a través de la chimenea a $315{,}5^oC$. Por lo general, este tipo de hornos se construyen con un excelente aislamiento térmico, buscando eficiencia energética y bajo consumo de coque. Por lo tanto, se puede suponer que las pérdidas de calor al ambiente son nulas. Tomados de la literatura, se conocen los calores estándar de formación: $\Delta\overline{H}^0_{f\ CaCO_{3(S)}} = -289{,}5\frac{kcal}{gmol}$, $\Delta\overline{H}^0_{f\ CaO_{(S)}} = -151{,}7\frac{kcal}{gmol}$ y $\Delta\overline{H}^0_{f\ CO_{2(g)}} = -94{,}05\frac{kcal}{gmol}$. Adicionalmente, se puede asumir que las capacidades caloríficas son constantes en el intervalo de temperaturas del horno, con los siguientes valores promedio: $\overline{C}_{P,CaO_{(S)}} = 13{,}7\frac{cal}{gmol\text{ - }K}$, $\overline{C}_{P,CO_{2(g)}} = 12{,}2\frac{cal}{gmol\text{ - }K}$, $\overline{C}_{P,N_{2(g)}} = 7{,}5\frac{cal}{gmol\text{ - }K}$, $\overline{C}_{P,O_{2(g)}} = 8{,}0\frac{cal}{gmol\text{ - }K}$, $\overline{C}_{P,CaCO_{3(S)}} = 28{,}0\frac{cal}{gmol\text{ - }K}$ y $\overline{C}_{P,C_{(S)}} = 4{,}6\frac{cal}{gmol\text{ - }K}$. Se deben determinar los flujos másicos y calóricos, así como las temperaturas y concentraciones de todas las corrientes del proceso, para un horno que opera con una carga de $1{,}5\frac{ton}{h}$ de caliza.

Solución

El primer paso del algoritmo que indica la comprensión total del problema y la realización del DP ya está completo, contando con la Figura 5.6 y los conocimientos del lector para la cabal interpretación del proceso. Con relación a la determinación del Reactivo Límite (RL), lo primero es determinar la independencia de las reacciones dadas. En este caso, no es necesario recurrir a la matriz estequiométrica generalizada, puesto que basta con aplicar la regla empírica de independencia: "al menos un compuesto que no esté en las demás reacciones", para determinar que las dos reacciones son independientes. Es posible ahora evaluar el RL para cada una de las reacciones químicas. Se tiene que para la reacción química (1), el concepto no aplica debido a que sólo existe un reactivo: Carbonato de Calcio $CaCO_3$. Para la reacción (2), se deduce del enunciado que es el oxígeno, puesto que se consume totalmente el O_2 que entra mientras que sobra carbono.

El paso dos, que pide realizar un Diagrama de flujo en Bloques (DB) y rotular los equipos, se completa con la Figura 5.7, donde además se completa el paso tres del procedimento que pide demarcar los sistemas a analizar.

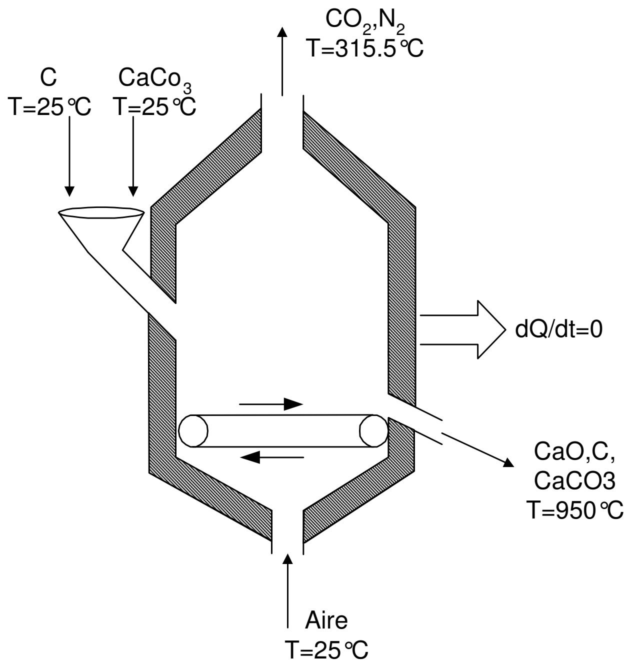


Figura 5.6: Diagrama de flujo del Proceso para el Ejemplo 4.4.

En el paso cuatro se pide completar la Tabla de Análisis (TA), la cual se muestra a continuación. Nótese que sólo existe un Sistema, denominado $S_{Único}$, por lo que el quinto paso que pide determinar un mapa de solución, no aplica.

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS		#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
S Único	Materia $CaCO_3, C, CaO, O_2, CO_2, N_2$	6	----	0	$\dot{n}_1, \dot{n}_2, \dot{n}_3, \dot{n}_4, \dot{n}_5, y_{CO_2,4}, r_1, r_2$		8	B. Materia NO	Sist. Tot. SI con B.C.	Acoplados SI
	Subtotal B. Materia →	6	Subtotal Otras Ecs. →	0	6	← Totales B. Materia →	8			
	Energía Balance General	1	dW/dt=0 dQ/dt=0 $T_1 = 25, T_2 = T_1$, $T_3 = T_1, T_4 = 315$, $T_5 = 950$	7	dW/dt dQ/dt T_1, T_2, T_3, T_4, T_5		7	B. Energía SI y aporta una ecuación		
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ecs. →	7	8	← Totales B. Energía →	7			
	TOTAL Balances →	7	TOTAL Otras Ec. →	7	14	← TOTALES SISTEMA →	15			

El sexto y último paso del algoritmo consiste en la solución secuencial, siguiendo el mapa previo (un único sistema!), del sistema de ecuaciones que aparece al aplicar los balances:

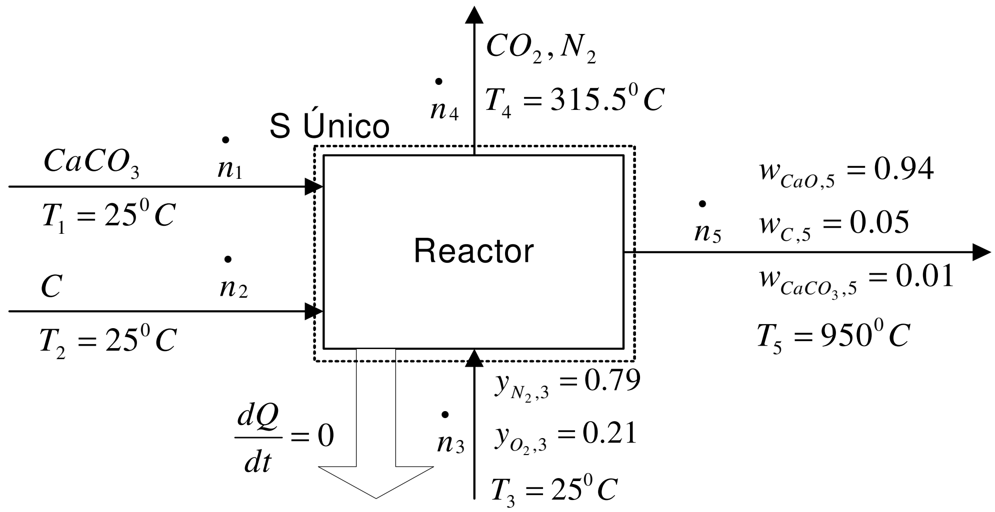


Figura 5.7: Diagrama de flujo en Bloques y con los sistemas demarcados para el Ejemplo 4.4.

SISTEMA S$_{Único}$ (Reactor):

BALANCE DE MATERIA:

Balance de $CaCO_3$:

$\dot{n}_1 + R_{CaCO_3} = w_{CaCO_3,5}\dot{n}_5$; De la estequiometría de la reacción química (1) se ve que $R_{CaCO_3} = -r_1$, además de los datos se ve que $w_{CaCO_3,5} = 0{,}01$, por lo tanto la ecuación de balance queda:

(1) $\quad \dot{n}_1 - r_1 = 0{,}01\dot{n}_5$

Balance de CaO:

$0 + R_{CaO} = 0{,}94\dot{n}_5$; Nuevamente, la estequiometría de la reacción química (1) muestra que $R_{CaO} = r_1$, además de los datos se ve que $w_{CaO,5} = 0{,}94$, por lo tanto:

(2) $\quad r_1 = 0{,}94\dot{n}_5$

Balance de CO_2:

$0 + R_{CO_2} = y_{CO_2,4}\dot{n}_4$; Por estequiometría de las dos reacciones, se evidencia que $R_{CO_2} = r_1 + r_2$, por lo tanto la ecuación de balance queda:

(3) $\quad r_1 + r_2 = y_{CO_2,4}\dot{n}_4$

Balance de C:

$\dot{n}_2 + R_C = w_{C,5}N_5$; La estequiometría de la segunda reacción muestra que $R_C = -r_2$, además, los datos suministrados indican que $w_{C,5} = 0{,}05$. De este modo se llega a:

(4) $\quad \dot{n}_2 - r_2 = 0{,}05\dot{n}_5$

Balance de O_2:

$y_{O_2,3}\dot{n}_3 + R_{O_2} = 0$; Nuevamente, por estequiometría $R_{O_2} = -r_2$, además, como se inyecta aire para

la combustión se sabe que $y_{O_2,3} = 0{,}21$. Así se obtiene la ecuación final de balance:

(5) $0{,}21\dot{n}_3 - r_2 = 0$

Balance de N_2:

$y_{N_2,3}\dot{n}_3 = (1 - y_{CO_2,4})\dot{n}_4$; Como se ve, el nitrógeno es un inerte para ambas reacciones químicas. Además, se conoce su concentración en el aire $y_{N_2,3} = 0{,}79$, por lo tanto:

(6) $0{,}79\dot{n}_3 = (1 - y_{CO_2,4})\dot{n}_4$

Como ya se había evidenciado de la Tabla de Análisis, este sistema tiene 6 ecuaciones y 8 incógnitas $\dot{n}_1, \dot{n}_2, \dot{n}_3, \dot{n}_4, \dot{n}_5, y_{CO_2,4}, r_1$, y r_2. Por lo tanto no tienen solución por sí mismo,debiendo acoplarse con el balance de energía para lograr solución.

BALANCE DE ENERGÍA:

Balance General:

(7) $$\dot{n}_1\overline{H}_1(T_1) + \dot{n}_2\overline{H}_2(T_2) + \dot{n}_3\overline{H}_3(T_3) - \dot{n}_4\overline{H}_4(T_4) - \dot{n}_5\overline{H}_5(T_5)$$
$$-r_1\Delta\overline{H}_{R1}(T_R) - r_2\Delta\overline{H}_{R2}(T_R) + \frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} = 0$$

Otras Ecuaciones:

(8) $T_1 = 25\ K$

(9) $T_2 = 25\ K$

(10) $T_3 = 25\ K$

(11) $T_4 = 315{,}5\ K$

(12) $T_5 = 950\ K$

(13) $\frac{dW}{dt} = 0$

(14) $\frac{dQ}{dt} = 0$

Ahora el sistema total contiene 14 ecuaciones y 15 incógnitas. Las del balance de materia: $\dot{n}_1, \dot{n}_2, \dot{n}_3, \dot{n}_4, \dot{n}_5, y_{CO_2,4}, r_1$, y r_2, más las del balance de energía $T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, \frac{dW}{dt}$, y $\frac{dQ}{dt}$. Tal sistema tiene solución en R^{14} si se fija una Base de Cálculo (BC). Sea esta BC un flujo de salida del reactor $\dot{n}_5 = 100\frac{gmol}{h}$ tomando 1,0 horas de operación en Estado Estacionario, por lo tanto $\dot{n}_5 = 100$.

Desde la ecuación (2) se halla $r_1 = 94$.

Reemplazando este valor en (1) se obtiene $\dot{n}_1 = 95$.

Ahora, para usar la ecuación de balance de energía, fijamos por conveniencia la Temperatura de Referencia T_{ref} y la Temperatura de Reacción T_R en 25^oC : $T_{ref} = T_R = 298K$. De este modo pueden usarse como calores de reacción los valores estándar calculados así: $\Delta\overline{H}^0_R = \sum_S \sigma_s.\Delta\overline{H}^0_{f,s}$.

Se obtiene para la primera reacción: $\Delta\overline{H}^0_{R,1} = -151{,}7 - 94{,}05 - (-289{,}5)$. $\Delta\overline{H}^0_{R,1} = 43{,}75\frac{kcal}{gmol}$, que indica que la reacción es endotérmica. Para la segunda reacción $\Delta\overline{H}^0_{R,2} = -94{,}05\frac{kcal}{gmol}$, que indica una reacción exotérmica. Podemos ahora resolver la ecuación (7) utilizando lo hallado previamente y expresando las entalpías en función de las capacidades caloríficas. Nótese que los términos $\dot{n}_1\overline{H}_1(T_1)$,

$\overset{\bullet}{n}_2\overline{H}_2(T_2)$ y $\overset{\bullet}{n}_3\overline{H}_3(T_3)$ se hacen cero por la selección previamente realizada para la T_{ref}. Además, al reemplazar (13) y (14), se llega a:

$$-100\int_{298}^{950+273}\overline{C}_{P,5}(T)dT - N_4\int_{298}^{315{,}5+273}\overline{C}_{P,4}(T)dT - 94(43{,}75) - r_2(-94{,}05) = 0.$$

Al reemplazar los valores de $\overline{C}_P$ para cada sustancia (nótese la división por 1000 para ajustar unidades de *cal* a *kcal*) considerando las mezclas ideales (ponderadas por sus fracciones molares), y desarrollar la integral de una constante:

$$94(\tfrac{13{,}7}{1000})(1223-298) + 1(\tfrac{28}{1000})(1223-298) \;\; +5(\tfrac{4{,}6}{1000})(1223-298) + x_{CO_2,4}N_4(\tfrac{12{,}2}{1000})(588{,}5-298) +$$
$$(1-x_{CO_2,4})N_4(\tfrac{7{,}5}{1000})(588{,}5-298) + 4112{,}5 - 94{,}05r_2 = 0$$

se llega a la ecuación de balance de energía reorganizada:

$$(7^*) \qquad 5350{,}89 - 94{,}05r_2 + 3{,}54\times y_{CO_2,4}\overset{\bullet}{n}_4 + 2{,}17(1-y_{CO_2,4})\times\overset{\bullet}{n}_4 = 0$$

Para continuar con la solución de este balance de energía, se recurre a la ecuación (5), de la cual se obtiene $\overset{\bullet}{n}_3 = \frac{r_2}{0{,}21}$. Reemplanzado este valor en la ecuación (6) permite obtener:

$$(6^*) \qquad (1-y_{CO_2,4})\overset{\bullet}{n}_4 = \tfrac{0{,}79}{0{,}21}r_2$$

que resulta una equivalencia para un término incluido en (7*). Ahora, reemplazando este término y las ecuaciones (3) y (15) en (7*), se tiene:

$$5350{,}89 - 94{,}05r_2 + 3{,}54(94+r_2) + 2{,}17(\tfrac{0{,}79}{0{,}21}r_2) = 0 \Rightarrow 5684 - 82{,}35r_2 \Rightarrow r_2 = 69$$

Con este valor de r_2 se halla desde (5) que $\overset{\bullet}{n}_3 = \frac{r_2}{0{,}21} = 328{,}7$.

También con r_2 desde (3): $94+r_2 = y_{CO_2,4}\overset{\bullet}{n}_4$ se obtiene el término $y_{CO_2,4}\overset{\bullet}{n}_4 = 163$, que reemplazado en la ecuación (6*) expandida, permite hallar $\overset{\bullet}{n}_4 = 422{,}6$ y luego la concentración $y_{CO_2,4} = 0{,}3857$.

Ahora es posible usar (4) para hallar $\overset{\bullet}{n}_2 = 69+5 \Rightarrow \overset{\bullet}{n}_2 = 74$, con lo cual queda completa la solución de los balances acoplados de materia y energía del reactor. Vale la pena en este punto realizar un breve análisis que permitirá observar los efectos energéticos en el reactor, usando todavía los valores calculados con la BC $\overset{\bullet}{n}_5 = 100\frac{gmol}{h}$ y los C_P de cada una de las sustancias, así: cantidad de N_2 es la total que entra y vuelve a salir (es un inerte)= $0{,}79*328{,}7 = 259{,}7$ y $C_{P,N_2(g)} = 7{,}5\frac{cal}{gmol-K}$; cantidad de CO_2 es la total producida= $0{,}3857*422{,}6 = 163$ y $C_{P,CO_2(g)} = 12{,}2\frac{cal}{gmol-K}$; cantidad de CaO es la total producida= $0{,}94*100 = 94$ y $C_{P,CaO(s)} = 13{,}7\frac{cal}{gmol-K}$; cantidad de $CaCO_3$ es la residual tras la reacción= $0{,}01*100 = 1$ y $C_{P,CaCO_3(s)} = 28\frac{cal}{gmol-K}$; cantidad de C es la residual tras la reacción= $0{,}05*100 = 5$ y $C_{P,C(s)} = 4{,}6\frac{cal}{gmol-K}$. Los calores serán los productos de las cantidades por los C_P por las diferencias de temperaturas, cuyos resultados compuesto a compuesto se muestran a continuación. ¿Sabe el lector por qué en este listado no se incluyó al O_2?:

Rxn Química (1):	$r_1 = 94\frac{gmol}{h}$	calor absorbido	$+4112{,}5\frac{kcal}{h}$
Rxn Química (2):	$r_2 = 69\frac{gmol}{h}$	calor emitido	$-6489{,}4\frac{kcal}{h}$
Calentamiento:	N_2 entre $(298{,}15 - 588{,}65)K$	calor necesario	$+565{,}8\frac{kcal}{h}$
Calentamiento:	CO_2 entre $(298{,}15 - 588{,}65)K$	calor necesario	$+577{,}7\frac{kcal}{h}$
Calentamiento:	CaO entre $(298{,}15 - 1223{,}15)K$	calor necesario	$+1191{,}2\frac{kcal}{h}$
Calentamiento:	$CaCO_3$ entre $(298{,}15 - 1223{,}15)K$	calor necesario	$+25{,}9\frac{kcal}{h}$
Calentamiento:	C entre $(298{,}15 - 1223{,}15)K$	calor necesario	$+21{,}3\frac{kcal}{h}$
		Resultado Energético Neto:	$+5\frac{kcal}{h} \simeq 0$

Para terminar, debemos llevar todos los resultados de la parte homogénea del vector solución:

$$\mathbf{v}_{Homog,BC} = \left[\dot{n}_1, \dot{n}_2, \dot{n}_3, \dot{n}_4, \dot{n}_5, r_1, r_2, \frac{dQ}{dt}, \frac{dW}{dt}\right]$$

$$\mathbf{v}_{Homog,BC} = [95\frac{gmol}{h}, 74\frac{gmol}{h}, 328{,}7\frac{gmol}{h}, 422{,}6\frac{gmol}{h}, 100\frac{gmol}{h}, 94\frac{gmol}{h}, 69\frac{gmol}{h}, 0\frac{kJ}{h}, 0\frac{kJ}{h}]$$

a uno que corresponda con las $1{,}5\frac{ton}{h}$ de caliza que se cargan al horno real. Para esto se convierten $1500kg$ de caliza ($CaCO_3$) a $kgmol$, tomando 1,0 horas de operación en Estado Estacionario. El peso molecular es de la caliza es: $MM_{CaCO_3} = 40\frac{gCa}{gmolCa} + 12\frac{gC}{gmolC} + 3 \times 16\frac{gO}{gmolO} = 100\frac{gCaCO_3}{gmolCaCO_3}$. Por lo tanto $1500kgCaCO_3 = 1500000gCaCO_3$ equivalen a $\frac{1500000}{100} = 15000gmolCaCO_3$. Así, el factor de "escala" será: $\frac{15000}{N_1} = \frac{15000}{95} = 157{,}8947$, con lo cual, la solución para la carga real del horno, en unidades de $kgmol$, será:

$$\mathbf{v}_{Homog,\ Real} = 157{,}8947 \times [95\frac{gmol}{h}, 74\frac{gmol}{h}, 328{,}7\frac{gmol}{h}, 422{,}6\frac{gmol}{h}, 100\frac{gmol}{h}, 94\frac{gmol}{h}, 69\frac{gmol}{h}, 0\frac{kJ}{h}, 0\frac{kJ}{h}]$$

$$\Rightarrow \mathbf{v}_{Homog,\ Real} = [15000\frac{gmol}{h}, 11684{,}2\frac{gmol}{h}, 51900\frac{gmol}{h}, 66726{,}3\frac{gmol}{h}, 15789{,}47\frac{gmol}{h},$$

$$14842{,}1\frac{gmol}{h}, 10894{,}7\frac{gmol}{h}, 0\frac{kJ}{h}, 0\frac{kJ}{h}]$$

El vector así ajustado a la situación real permite observar los valores reales los flujos calóricos en el reactor. Por ejemplo, el valor real del calor emitido por la segunda reacción será:

$10894{,}7\frac{gmol}{h} \times \frac{-6489{,}4\frac{kcal}{h}}{69\frac{gmol}{h}} = -1024650\frac{kcal}{h}$, que en kilovatios da $-1189{,}7kW$. Del mismo modo para la primera reacción química, el calor de reacción será: $14842{,}1\frac{gmol}{h} \times \frac{4112{,}5\frac{kcal}{h}}{94\frac{gmol}{h}} = 649342\frac{kcal}{h} = 755{,}2kW$. Se deja al lector la tarea de interpretar dichas magnitudes comparándolas con valores de potencia conocidos (por ejemplo con secadores eléctricos de pelo, cada uno con un consumo de $1500W$). Estos son los valores (reales) de los flujos de energía en el reactor operando con las $1{,}5ton$ de carga de caliza.

5.2.5. Procesos con Reacciones Químicas Múltiples en Reactores Múltiples

El uso de reactores múltiples en un proceso industrial está indicado cuando el rendimiento de la reacción de interés en un sólo reactor es muy bajo, incluso operando con una gran recirculación de reactivos no consumidos. Otra circunstancia que puede indicar el uso de reactores múltiples es la presencia (o producción por reacciones parásitas) de interferentes que deben bloquearse mediante métodos diversos, no aplicables simultáneamente (en un sólo equipo). Finalmente, y sin ser exhaustivos, puede decirse que cuando la reacción de interés completa es una secuencia, en la que cada reacción individual tiene condiciones diferentes y a su vez está amenazada por interferentes, los reactores múltiples son la solución, realizando cada reacción de la cadena de interés en una etapa.

De este modo, es posible el bloqueo selectivo a las reacciones parásitas para cada etapa de la cadena de la reacción de interés. Todo lo visto hasta este punto es de nuevo aplicable en la formulación de los balances de materia y energía del proceso, como un todo y tomando reactores individuales. De nuevo la matriz estequiométrica generalizada es de vital importancia para evitar la redundancia en los balances.

Ejemplo 5.5:

El metanol CH_3OH es uno de los solventes industriales más populares, debido a sus excelentes propiedades de solubilización de sustancias orgánicas y algunas inorgánicas muy valiosas. Una de las vías de obtención de metanol es la síntesis catalítica, que procede según la reacción en fase gaseosa:

$$2H_2 + CO \leftrightharpoons CH_3OH$$

Una de las materias primas para tal síntesis es el llamado "gas de síntesis", mezcla de (H_2, CO). Para la obtención de dicho "gas de síntesis" se acostumbra realizar una reforma de Metano (CH_4), de acuerdo con la siguiente reacción reversible:

(1) $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$

Desafortunadamente, dicha reacción puede proceder acompañada de las siguientes reacciones colaterales, todas reversibles:

(2) $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$

(3) $CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$

(4) $CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$

Con el fin de optimizar la producción del "gas de síntesis", se debe operar en por lo menos dos equipos. Primero en el reformador o combustor, operando en caliente, es posible obtener una conversión del 80 % del CH_4. Luego, el gas resultante se lleva a un condensador donde se retira toda el agua y por efecto del enfriamiento se da una conversión del 60 % del CO_2 en CO y H_2O, de este modo se rebaja el contenido de CO_2 que contamina el "gas de síntesis". En el reactor II sólo reacciona el CO_2. Para lograr este efecto en el condensador, se necesita que el gas alimentado a esta etapa tenga una relación $H_2 : CO$ de 2,2 : 1,0. Es justamente el sistema de control del proceso el que debe garantizar esta condición de operación. En tal sentido, como esta es la condición de estado estacionario esperado, puede usarse como un dato en la solución de los balances. Un Diagrama de flujo de Proceso (DP) se presenta en la Figura 5.8. Una condición típica de operación del proceso es una relación molar entre vapor y gas de 7 : 13, alimentando el reformador con un gas 76,9 % molar CH_4 y 23,1 % molar CO_2. Bajo estas condiciones, se pide hallar las corrientes y composiciones de todo el proceso, si se sabe que la condensación de agua es de $650\frac{kg}{h}$. Como trabajo opcional, realice balance de energía, para el cual deben hallarse datos de calores de reacción desde la literatura.

Solución

El primer paso del algoritmo secuencial de solución que indica la comprensión total del problema y la realización del DP ya está completo, contando con la Figura 5.8 y los conocimientos del lector para interpretar el proceso. Para el análisis del Rectivo Límite (RL), lo primero que debe determinarse es la independencia de las reacciones múltiples que ocurren. Esto se realiza usando el procesamiento de la matriz estequiométrica generalizada, la cual se construyó asumiendo sentidos irreversibles de izquierda a derecha de acuerdo con la forma en la que están escritas las reacciones previamente:

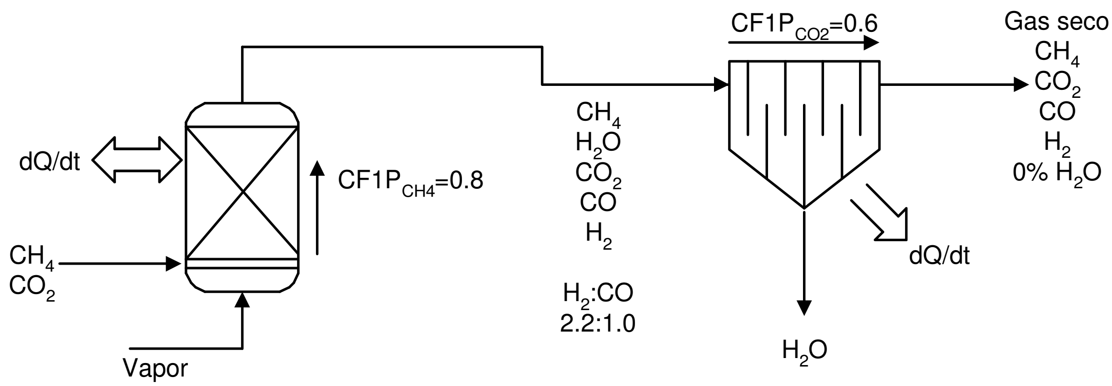


Figura 5.8: Proceso de producción del gas de síntesis (H_2,CO).

Matriz estequiométrica
$$\begin{array}{c} \\ (1) \\ (2) \\ (3) \\ (4) \end{array} \begin{bmatrix} CH_4 & H_2O & CO & CO_2 & H_2 \\ -1 & -1 & 1 & 0 & 3 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ -1 & 0 & 2 & -1 & 2 \\ -1 & -2 & 0 & 1 & 4 \end{bmatrix}$$

Luego se inicia la aplicación de la eliminación Gaussiana buscando una forma triangular superior. Recordar que sólo se permiten manipulaciones entre filas:

$$\begin{bmatrix} -1 & -1 & 1 & 0 & 3 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ -1 & 0 & 2 & -1 & 2 \\ -1 & -2 & 0 & 1 & 4 \end{bmatrix} \xrightarrow[\times(-1)]{1^a\ y\ 2^a\ fila} \begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & 0 & -3 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ -1 & 0 & 2 & -1 & 2 \\ -1 & -2 & 0 & 1 & 4 \end{bmatrix}$$

$$\xrightarrow[-2^a\ fila]{1^a\ fila+3^a\ fila} \begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & 0 & -3 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -2 & 0 & 1 & 4 \end{bmatrix} \xrightarrow[+2^a\ fila]{1^a\ fila+4^a\ fila} \begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & 0 & -3 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Como se ve de la última matriz, sólo existen dos reacciones químicas independientes, las cuales extraídas de esta matriz triangular superior serían (que respetando la química se escriben reversibles):

$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$$

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$

Ahora, contando con la reversibilidad de las reacciones, es posible expresarlas de modo similar a las originales, pero tomando un sentido "irreversible"para poder formular los balances. Dichos sentidos, tal y como se indican a continuación, se tomaron de la última matriz hallada en el procedimiento previo, multiplicada por (-1):

(1) $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$

(2) $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

Como se nota, eso no es más que volver a asumir el sentido dado en el enunciado para el progreso de las reacciones químicas. Con estas dos ecuaciones, que brindan una descripción completa de la parte

reactiva del problema, sería posible indagar sobre el RL de cada una de ellas. Frente a esta pregunta surgen dos opciones: la primera indicaría que para reacciones reversibles el concepto de RL no tiene un significado importante, puesto que por el principio de LeChatelier en el equilibrio tanto reactivos como productos estan en cantidades diferentes de cero (ninguno se agota!). La segunda opción de análisis indicaría que debe tomarse para el análisis del RL el sentido de reacción asumido para la solución de los balances. ¿Recuerda el lector que debe asumirse un sentido irreversible para poder calcular las velocidades de reacción r_i?. Esta opción hace pensar en la utilidad final del concepto de RL, la cual es obtener las conversiones y grados de avance de las reacciones. De nuevo, cuando la reacción es reversible, tales conceptos deben explorarse más desde la cinética química y el equilibrio químico que desde los balances. Por lo anterior, siempre que se presenten reacciones reversibles en un proceso al que deben solucionarse sus balances y no se tengan datos adicionales sobre grados de avance o desplazamiento de las reacciones, el RL se debe determinar por otros métodos [Levenspiel, 1962].

El paso dos, que pide realizar un Diagrama de flujo en Bloques (DB) y demarcar los equipos, se completa con la Figura 5.9, donde además se completa el paso tres del procedimento que pide demarcar los sistemas a analizar. En este DB, para facilitar la nomenclatura, se declaran los siguientes rótulos: $CH_4 = A$, $H_2O = B$, $CO_2 = C$, $CO = D$, $H_2 = E$.

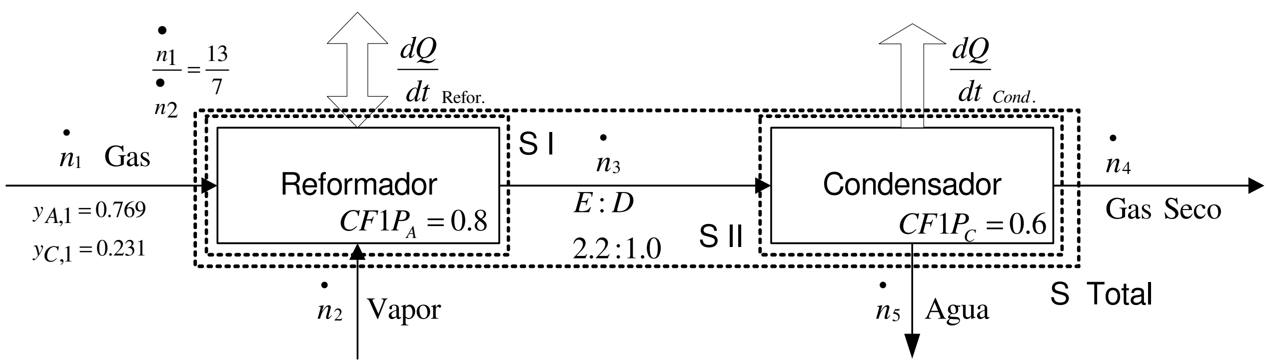


Figura 5.9: Diagrama de flujo en Bloques para el Ejemplo 4.5.

En el cuarto paso, se completa la Tabla de Análisis (TA) para el problema, la cual se presenta a continuación. Se dejan los espacios para realizar los balances de energía, encomendando al lector la búsqueda de condiciones de temperatura y presión para este proceso. La literatura especializada lo trata en detalle para al menos dos posibles montajes, por lo que aquí no se indican dichas condiciones para el balance de energía.

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS	#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
SI Reformador	Materia A, B, C, D, E	5	$\frac{\dot{n}_1}{\dot{n}_2} = \frac{13}{7}$ $CF1P_A = 0.8$ $(E:D)_3 = 2.2:1$ Ver Nota abajo	3	$\dot{n}_1, \dot{n}_2, \dot{n}_3, y_{A,3}, y_{B,3}, y_{C,3}, y_{D,3}, r_1^I, r^I_2$	9	B. Materia SI Con B.C.	Sist. Tot.	Acoplados
	Subtotal B. Materia →	5	Subtotal Otras Ecs. →	3	8 ← Totales B. Materia →	9			
	Energía Balance General		dW/dt=0		dW/dt dQ/dt		B. Energía		
	Subtotal B. Energía →		Subtotal Otras Ecs. →		← Totales B. Energía →				
	TOTAL Balances →		TOTAL Otras Ec. →		← TOTALES SISTEMA →				

Nota: Recuérdese que es mejor escribir $\frac{-r * \sigma_{RL}}{n_{RLentrando}} = 0.8$ porque no se generan aparentes variables nuevas como CF1P

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS	#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
SII Condensador	Materia A, B, C, D, E	5	$CF1P_C = 0.6$ $(E:D)_3 = 2.2:1$	2	$\dot{n}_3, \dot{n}_4, \dot{n}_5, x_{A,3}, x_{B,3}, x_{C,3}, x_{D,3}, x_{A,4}, x_{C,4}, x_{E,4}, r^{II}_2$	11	B. Materia NO	Sist. Tot.	Acoplados
	Subtotal B. Materia →	5	Subtotal Otras Ecs. →	2	7 ← Totales B. Materia →	11			
	Energía Balance General		dW/dt=0		dW/dt dQ/dt		B. Energía		
	Subtotal B. Energía →		Subtotal Otras Ecs. →		← Totales B. Energía →				
	TOTAL Balances →		TOTAL Otras Ec. →		← TOTALES SISTEMA →				

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS	#	COMENTARIOS SOLUCIÓN
S Total	Materia A, B, C, D, E	5	$CF1P = 0.8$ $\frac{\dot{n}_1}{\dot{n}_2} = \frac{7}{13}$ Ver Nota abajo	¿2?	$\dot{n}_1, \dot{n}_2, \dot{n}_4, \dot{n}_5,$ $y_{A,4}, y_{E,4}, y_{C,4},$ r^T_1, r^T_2	9	B. Materia: NO Sist. Tot. Acoplados
	Subtotal B. Materia →	5	Subtotal Otras Ecs. →	2	7 ← Totales B. Materia →	9	
	Energía Balance General		dW/dt=0		dW/dt dQ/dt		B. Energía
	Subtotal B. Energía →		Subtotal Otras Ecs. →		← Totales B. Energía →		
	TOTAL Balances →		TOTAL Otras Ec. →		← TOTALES SISTEMA →		

Nota: Usar el dato *CF1P=0.8* implica conocer en detalle la cinética de las reacciones químicas parásitas, la (*3*) y la (*4*), o asumir, que el sistema "resumido" es la única representación de la química que se da en los reactores *I* y *II*. Además, nótese que no hay recirculación en el proceso.

El quinto paso pide determinar un mapa de solución, el cual resulta evidente de la TA previa: $BC \rightarrow S_I \rightarrow S_{II} \dashrightarrow S_{TOTAL}$.

El sexto y último paso del algoritmo consiste en la solución secuencial, siguiendo el mapa previo, de los sistemas de ecuaciones que aparecen al aplicar los balances. Para ello se debe tomar una Base de Cálculo (BC), que en este caso consiste de $1000\frac{gmol}{h}$ de la corriente $\dot{n}_1$. Si se toma 1,0 $horas$ de operación se llega a $\dot{n}_1 = 1000gmol$, con todos los flujos en $\frac{gmol}{h}$.

Sistema S$_I$ (Reformador):

BALANCE DE MATERIA:

Balance CH_4 (A):

$0{,}769\dot{n}_1 + R_A = y_{A,3}\dot{n}_3$, con $R_A = -r_1^I$ entonces la expresión final es:

(1) $\quad 769 - r_1^I = y_{A,3}\dot{n}_3$

Balance H_2O (B):

$\dot{n}_2 + R_B = y_{B,3}\dot{n}_3$, en este caso $R_B = -1r_1^I - 1r_2^I$ y por lo tanto:

(2) $\quad \dot{n}_2 - r_1^I - r_2^I = y_{B,3}\dot{n}_3$

Balance CO_2 (C):

$0{,}231\dot{n}_1 + R_C = y_{C,3}\dot{n}_3$. Desde la estequiometría se sabe que $R_C = Or_1^I + 1r_2^I$, entonces:

(3) $\quad 231 + r_2^I = y_{C,3}\dot{n}_3$

Balance CO (D):

$O + R_D = y_{D,3}\dot{n}_3$, sabiendo que $R_D = r_1^I - r_2^I$, lo que conduce a:

(4) $\quad r_1^I - r_2^I = y_{D,3}\dot{n}_3$

Balance H_2 (E):

$0 + R_E = y_{E,3}\dot{n}_3$, con $R_E = 3r_1^I + r_2^I$ y $y_{E,3} = f(x_i)$, además haciendo los reemplazos de concentraciones de acuerdo con $\sum x_i = 1$ para evitar incógnitas adicionales, se obtiene:

(5) $\quad 3r_1^I + r_2^I = (1 - y_{A,3} - y_{B,3} - y_{D,3} - y_{C,3}) \times \dot{n}_3$

Otras Ecuaciones:

Relación entre las corrientes $\dot{n}_1 : \dot{n}_2$

(6) $\quad \frac{\dot{n}_1}{\dot{n}_2} = \frac{13}{7} \Rightarrow \dot{n}_2 = \frac{7}{13}\dot{n}_1$

Relación entre las moles $\eta_E : \eta_D$

(7) $\quad \frac{\eta_{E,3}}{\eta_{D,3}} = \frac{y_{E,3}\dot{n}_3}{y_{D,3}\dot{n}_3} = \frac{2{,}2}{1{,}0} \Rightarrow y_{E,3}\dot{n}_3 = 2{,}2 \times y_{D,3} \times \dot{n}_3 \Rightarrow y_{E,3} = 2{,}2y_{D,3}$

Conversión Fraccional de un Paso para el Metano

(8) $\quad CF1P_A = \frac{-\sum_{r=1}^{m} \sigma_{A,r}.r_r}{\eta_{A\ \substack{alimento \\ al\ reactor}}} = \frac{r_1^I}{0{,}7696*1000} = 0{,}8 \Rightarrow r_1^I = 615{,}2$

Esto produce un sistema de ocho ecuaciones y nueve incógnitas ($\dot{n}_1$, $\dot{n}_2$, $\dot{n}_3$, r_1^I, r_2^I, $y_{B,3}$, $y_{A,3}$, $y_{D,3}$, $y_{C,3}$), que se reducen a ocho usando la $BC = \dot{n}_1 = 1000gmol$, con lo cual es sistema tiene solución en R^8. Reemplazando (8) en (4): $615{,}2 - r_2^I = y_{D,3}\dot{n}_3$ y (8) en (5): $1845{,}6 + r_2^I = y_{E,3}\dot{n}_3$. Ahora reemplazando (7) en las dos últimas ecuaciones, se tiene:

$1845{,}6 + r_2^I = 2{,}2(615{,}2 - r_2^I) \Rightarrow 1845{,}6 - 1353{,}4 = -3{,}2r_2^I \Rightarrow r_2^I = -153{,}8$. Nótese el signo negativo (-) en esta velocidad de reacción, lo que indica que la reacción química (2) procede en sentido contrario al asumido en el reformador.

Usando la BC en (6) se encuentra que $\dot{n}_2 = 538{,}5$. Reemplazando lo hallado en las ecuaciones (1) a (4) se obtiene: $y_{A,3}\dot{n}_3 = 153{,}8$; $y_{B,3}\dot{n}_3 = 77{,}2$; $y_{D,3}\dot{n}_3 = 769$ y $y_{C,3}\dot{n}_3 = 77{,}2$. Utilizando estas cuatro expresiones en (5): $1694{,}8 = \dot{n}_3 - 153{,}8 - 77{,}2 - 769 - 77{,}2$, se encuentra que $\dot{n}_3 = 2769$. Ahora con este dato se halla en (1): $y_{A,3} = 0{,}055$, en (2): $y_{B,3} = 0{,}028$, en (4): $y_{D,3} = 0{,}280$ y en (3): $y_{C,3} = 0{,}028$. Utilizando nuevamente la expresión $\sum y_i = 1{,}0$ se encuentra que $y_{E,3} = 0{,}609$.

BALANCE DE ENERGÍA:

Se deja como trabajo para el lector. Para realizar este balance existe suficiente información disponible, tanto en el enunciado como en la literatura. Éxitos!.

Sistema S_{II} (Condensador). Nótese que la reacción química (1) no se da en este equipo, sólo se da la reacción química (2).

BALANCE DE MASA:

Utilizando los valores previamente hallados, así como la BC y los datos dados.

Balance CH_4 (A):

$y_{A,3}\dot{n}_3 + R_A = y_{A,4}\dot{n}_4$. Desde el enunciado, que asume el lector conoce el funcionamiento del Reformador, sabe que en el reactor II sólo reacciona CO_2 y conoce la estequiometría: $R_A =$

$0r_1^{II} + 0r_2^{II}$ (no hay reacción química), por lo tanto:

(1) $153{,}8 = x_{A,4}\dot{n}_4$

Balance H_2O (B):

$y_{B,3}\dot{n}_3 + R_B = y_{B,4}\dot{n}_4 + \dot{n}_5$, con $R_B = 0r_1^{II} - 1r_2^{II}$ y los valores existentes:

(2) $77{,}2 - r_2^{II} = \dot{n}_5$

Balance CO_2 (C):

$y_{C,3}N_3 + R_C = y_{C,4}\dot{n}_4$, que usando $R_C = 0r_1^{II} + 1r_2^{II}$ se convierte en:

(3) $77{,}2 + r_2^{II} = y_{C,4}\dot{n}_4$

Balance CO (D):

$y_{D,3}\dot{n}_3 + R_D = y_{D,4}\dot{n}_4$. Puesto que $R_D = 0r_1^{II} - 1r_2^{II}$, se llega a:

(4) $769 - r_2^{II} = y_{D,4}\dot{n}_4$

Balance H_2 (E):

$y_{E,3}\dot{n}_3 + R_E = y_{E,4}\dot{n}_4$. Usando la estequiometría $R_E = 0r_1^{II} + 1r_2^{II}$ y haciendo $y_{E,4} = 1 - y_{A,4} - y_{D,4} - y_{C,4}$ para evitar una incógnita extra, se llega a:

(5) $1686{,}3 + r_2^{II} = (1 - y_{A,4} - y_{D,4} - y_{C,4}) \times \dot{n}_4$

Otras Ecuaciones:

Relación moles $\dot{n}_E$: $\dot{n}_D$, la cual aunque ya fue utilizada para hallar $y_{E,3}$ y $y_{D,3}$, debe contarse como ecuación adicional, pues en algún momento los datos del problema pueden indicar el inicio del mapa de solución por este sistema S_{II}, además este es un dato de una corriente común a los dos equipos:

(6) $\frac{\dot{n}_{E,3}}{\dot{n}_{D,3}} = \frac{y_{E,3}\times\dot{n}_3}{y_{D,3}\times\dot{n}_3} = \frac{2{,}2}{1{,}0} \Rightarrow y_{E,3}\dot{n}_3 = 2{,}2 \times y_{D,3} \times \dot{n}_3$

Conversión Fraccional de un Paso para el dióxido de carbono:

(7) $CF1P = \frac{-\sum_{r=1}^{m} \sigma_{C,r}.r_r}{\eta_{C\ entrada\ \ proceso}} = \frac{-1\times r_2^{II}}{y_{C,3}\dot{n}_3} = 0{,}6$

Como se ve, se tiene un sistema de siete ecuaciones y siete incógnitas ($\dot{n}_3$, $\dot{n}_4$, $\dot{n}_5$, r_2^{II}, $y_{A,4}$, $y_{D,4}$, $y_{C,4}$), el cual tiene solución en R^7. De (7) se tiene que $-r_2^{II\prime} = 0{,}6(77{,}2) \Rightarrow -r_2^{II} = -46{,}36$. ¿Puede el lector interpretar dicho signo?. Reemplazando en (2) se encuentra que $\dot{n}_5 = 123{,}52$. Ahora, utilizando este valor $r_2^{II} = -46{,}32$ en las ecuaciones (2) a (5) se obtiene en (2): $y_{B,4} = 0$, en (4): $y_{D,4}\dot{n}_4 = 815{,}32$, en (3): $y_{C,4}\dot{n}_4 = 30{,}88$ y en (5): $y_{E,4}\dot{n}_4 = 1639{,}98$. Si se emplean estas expresiones, junto con (1) : $y_{A,4}\dot{n}_4 = 153{,}8$ para hallar el valor de la corriente 4, se obtiene:

$\dot{n}_4 = y_{A,4}\dot{n}_4 + y_{B,4}\dot{n}_4 + y_{D,4}\dot{n}_4 + y_{C,4}\dot{n}_4 + y_{E,4}\dot{n}_4 \Rightarrow$

$\dot{n}_4 = 153{,}8 + 0 + 815{,}32 + 30{,}88 + 1639{,}88 \Rightarrow \dot{n}_4 = 2639{,}98$

Luego pueden hallarse con este dato las concentraciones aprovechando las expresiones anteriores y

la ecuación (1): $y_{A,4} = 0{,}058$, de (4): $y_{D,4} = 0{,}309$, de (3): $y_{C,4} = 0{,}0117$ y de (5): $y_{E,4} = 0{,}621$, con lo cual se completa la solución del balance de materia.

BALANCE DE ENERGÍA:

Nuevamente se deja como tarea para el lector, con el mismo comentario hecho para el balance de energía en el sistema anterior.

Sistema S_{Total} (Utilizado como comprobación)

Balance CH_4 (A):

$0{,}769\dot{n}_1 - r_1^T = y_{A,4}\dot{n}_4$

Si se reemplazan los valores y datos disponibles, se llega a:

$769 - r_1^T = 153{,}8 \Rightarrow r_1^T = 615{,}2 = r_1^I$, que resulta lógico puesto que la primera reacción química sólo se da en un equipo: el reformador.

Balance H_2 (E):

$0 + 3r_1^T + r_2^T = 1639{,}98$

Nuevamente, el reemplazo de valores y datos disponibles permite el siguiente cálculo:

$3(615{,}2) + r_2^T = 1639{,}98 \Rightarrow r_2^T = -205{,}62 \simeq r_2^I + r_2^{II} = (-153{,}8) + (-46{,}32)$, que vuelve a resultar coherente con lo que pasa en el proceso, en el cual la segunda reacción química se da en ambos equipos: reformador y condensador, además de que dicha reacción siempre procede en el sentido contrario al asumido como irreversible cuando se planteó la matriz estequiométrica generalizada. Finalmente, deberían convertirse los valores hallados de corrientes y velocidades de reacción a la cantidad dada como punto de operación para el sistema $650\frac{kg}{h}$. Esta tarea también se deja al lector, recordándole que es mejor hacer la conversión cuando ya estén listos los balances de energía. Nótese además que el dato de operación está nuevamente en una corriente que no es la que se tomó como BC, la corriente $\dot{n}_5$.

Capítulo 6

Balances y Modelos Dinámicos de Procesos

Las ecuaciones de variación permiten obtener los cambios en la cantidad de movimiento, la temperatura y la concentración en un sistema, así como encontrar las distribuciones espaciales y temporales de velocidad, temperatura y concentración [Bird et al., 2002]. Por su parte, la estática de fluidos resuelve un caso particular de tales ecuaciones de variación, por lo que requiere menos esfuerzo para abordar el problema y lograr la descripción del sistema en el estático [Streeter y col., 2000]. Desafortunadamente, la estática de fluidos sólo permite abordar sistemas en los cuales los fluidos no están en movimiento o que estando en movimiento están en estado estacionario. En el estado dinámico en cambio, las ecuaciones que describen el comportamiento del sistema son más complejas debido a los múltiples efectos que se presentan en el movimiento de fluidos durante el transitorio. Vale la pena en este punto aclarar la clasificación de los flujos como Estacionarios o en Estado Uniforme. Se dice que un flujo es Estacionario cuando las derivadas parciales de la velocidad, la temperatura y la densidad con respecto al tiempo son todos iguales a cero. En cambio, se dice que un flujo está en Estado Uniforme cuando la derivada parcial de la velocidad con respecto a la posición es cero. En este último caso, es opcional que las derivadas parciales de la temperatura y la densidad con respecto a la posición sean también iguales a cero. Como ejemplo de un flujo Estacionario, puede mencionarse el flujo completamente establecido (desarrollado) de un fluido en una tubería, pues aunque la velocidad cambia punto a punto, la velocidad de cada punto respecto al tiempo no cambia. Entre tanto, un flujo en estado Uniforme se presenta en un tanque agitado, en el cual aunque la velocidad puede aumentar con el tiempo, sobre una trayectoria dada el cambio de la velocidad (punto a punto de la trayectoria) es cero.

De todo el desarrollo presentado en los capítulos anteriores es evidente que la simplificación de hacer cero las velocidades de acumulación de masa y energía en el sistema (en todos los balances), ayudó a determinar más fácilmente un vector solución. Sin embargo, la información contenida en ese vector sólo describe ese estado estacionario del sistema. Por lo tanto, nada puede decirse de los cambios de los flujos, temperaturas y concentraciones de las corrientes con el tiempo. Es en este punto donde surge la necesidad de incluir en los balances de materia y energía el término de acumulación, por lo que vale la pena revisitar el significado que tiene el vector solución de los balances de materia y energía para un sistema. Como para hallar dicho vector se hizo cero cada término de acumulación o variación temporal de la masa y la energía en el sistema, el vector solución sólo representa un estado estacionario del sistema. Esto significa que si se reemplazan en el sistema de ecuaciones dife-

renciales que forman los balances de materia y energía los valores de flujos (másicos y energéticos), temperaturas y concentraciones, indicados en el vector solución, los términos de acumulación de materia y energía se hacen cero, con lo cual el sistema permanecerá en estado estacionario (punto de "equilibrio matemático" del sistema de ecuaciones). La pregunta que surge es: ¿Resulta tal punto de equilibrio matemático único? y de no ser así, ¿Qué significan múltiples puntos de equilibrio en el proceso real? [Arnold, 1992]. Antes de contestar estos dos interrogantes, debe aclararse que la multiplicidad de puntos de equilibrio matemático nunca proviene de la propiedad de homogeneidad del vector solución del problema. Es decir, al multiplicar la parte homogénea del vector solución por un escalar $k \in R^+$ no se genera un nuevo punto de equilibrio, puesto que tal propiedad del vector solución sólo cubre la parte lineal del vector, sin alterar concentraciones y temperaturas (la parte que puede producir no linealidades). Únicamente se considerará la existencia de múltiples puntos de equilibrio cuando los valores de la parte no homogénea del vector solución (concentraciones y temperaturas) presenten múltiples valores que cumplan con el sistema de ecuaciones algebraicas de los balances de materia y energía haciendo los términos de acumulación iguales a cero.

Ahora sí demos respuesta a los dos interrogantes planteados arriba. La primera cuestión, indaga sobre la unicidad del punto de equilibrio hallado mediante los balances en estado estacionario. La cuestión de si el punto es único o no, se resuelve desde la solución misma del sistema algebraico de ecuaciones de balance: Si tiene inversa la matriz **A** del sistema lineal (o no lineal siempre que pueda expresarse como lineal mediante un cambio de variables), la solución será única. En los demás casos, la multiplicidad de estados estacionarios será casi que inmediata. Respecto a la segunda pregunta, el significado que tienen múltiples puntos de equilibrio en el proceso real, debe decirse que como tales puntos aparecen desde el sistema matemático, es necesario verificar muy bien las condiciones operativas que establecen dichos puntos, puesto que algunas serán no aplicables por establecer: 1) Temperaturas muy altas o muy bajas para el proceso, o incluso temperaturas negativas en escalas absolutas Rankine o Kelvin. 2) Concentraciones irrealizables con las sustacias involucradas en el proceso o incluso negativas. 3) Flujos de materia muy grandes para el proceso dado o incluso flujos negativos. Una excepción a esto último son las velocidades de reaccción r_i, que tomadas como flujos, pueden ser negativas como indicativo del sentido inverso de progreso de la reacción química (cuando ésta es reversible). 4) Flujos de energía ($\frac{dQ}{dt}$) negativos o positivos pero con valores muy grandes que indican la imposibilidad física de hacer fluir tal cantidad de energía con un área de trasferencia de calor razonable, usando equipos convencionales. Por lo demás, la multiplicidad es indicio de comportamientos no lineales, que verificada la viabilidad de las condiciones operativas que ellos indican, generará dos o más estados estacionarios posibles en la operación del proceso. Recuérdese que estos estados estacionarios se diferencian en valores de concentraciones o temperaturas, pero pueden darse con valores constantes para los flujos de materia y energía (parte homogénea del vector solución de los balances estáticos). Sobre la característica de estabilidad o inestabilidad de dichos puntos de equilibrio, el sistema algebraico de ecuaciones que surge al hacer cero los términos de acumulación en los balances de materia y energía, no permite realizar tal análisis, por lo que debe volverse al sistema completo de balances con acumulación (ecuaciones diferenciales), y aplicar allí todo el arsenal de métodos de análisis de estabilidad para sistemas dinámicos lineales [Luyben, 1990; Smith and Corripio, 1997] y no lineales [Vidyasagar, 1993, Gu, 1995]. Como comentario final en esta introducción, es necesario resaltar que la "normalización" de la parte homogénea del vector solución es sólo una herramienta matemática para facilitar la solución del sistema algebraico de ecuaciones, pero nunca indica que los valores de flujos obtenidos por normalización (que obviamente solucionan el sistema matemático) sean flujos operativos en el proceso real estudiado (veáse sección 3.1.4).

6.1. Características Dinámicas de un Proceso

Por dinámica de un proceso se entiende cualquier comportamiento que evidencie un cambio temporal, sin importar que su duración sea corta comparada con el tiempo natural de respuesta del sistema ante perturbaciones externas, o larga y por lo tanto poco apreciable cuando se hace una observación muy breve en el tiempo. En tal sentido, los comportamientos dinámicos en un proceso se catalogan de acuerdo con su tiempo de respuesta frente a la respuesta temporal evidente del proceso, de modo que los de duración muy pequeña o muy grande se consideran de manera estática (veáse cualquier texto de control de procesos en el apartado correspondiente a la selección de las variables de entrada y perturbación a un proceso). [Smith and Corripio, 1997]. Los comportamientos dinámicos de un proceso (también conocidos como dinámicas del proceso) pueden a su vez catalogarse en dinámicas principales (generalmente asociadas con los balances de materia y energía), dinámicas secundarias y dinámicas singulares. Los dos primeros tipos de dinámicas intentan contestar la pregunta: ¿Qué aspectos dinámicos del proceso lo caracterizan y diferencian de otros procesos?. Tales comportamientos son las dinámicas principales, los demás comportamientos dinámicos permanentes (que sólo aportan información adicional a las dinámicas principales) se denominan dinámicas secundarias. El tercer tipo de dinámicas, denominadas singulares, se caracterizan por ser de caracter secundario pero con la particularidad de no ser permanentes. Esto significa que dicho efecto dinámico aparece bajo una condición operativa determinada, sin haberse manifestado previamente en el proceso. De ahí su nombre de singular. Un breve ejemplo puede aclarar las cosas: ¿Qué aspectos dinámicos caracterizan y diferencian a un intercambiador de calor de otros equipos de proceso?. Podrían analizarse comportamientos dinámicos en: Los flujos de fluido de proceso y del fluido de servicio, el contenido energético de cada uno de los fluidos entre la entrada y la salida, la caída de presión, entre otras. Sin embargo, la característica principal del intercambiador, y diferenciante frente a otros equipos de proceso, es el cambio en el contenido energético de cada uno de los fluidos. La dinámica de los flujos en cambio no es característica diferenciante del intercambiador, puesto que muchos equipos de proceso también la poseen, además, como no existe acumulación de masa en el intercambiador, tal dinámica es secundaria. Una dinámica singular puede ser un cambio en la viscosidad del fluido de servicio (un aceite térmico), debido a una polimerización parasita que se da bajo ciertas condiciones de temperatura y presión. Se evidencia el efecto notorio que puede tener tal cambio de viscosidad en la transferencia de calor, por lo que su aparición (singular) no es para nada despreciable. Finalmente, de la lista dada arriba, el cambio en la caída de presión, asociada con el nivel de obstrucción o ensuciamiento del interior del intercambiador, tampoco es diferenciadora del equipo y si se analizara resulta ser de tan larga duración (meses o años) en intercambiadores típicos, que puede considerarse una variable estática. A pesar de esta diferenciación, es frecuente que al obtener un modelo de un proceso, coexistan en este tanto las dinámicas principales como las secundarias. Frente a esto debe decirse que no resulta contradictorio, puesto que las dinámicas principales siempre dan el comportamiento grueso o más significativo del proceso, mientras que las dinámicas secundarias aportan la variación fina o más sutil del proceso. Más adelante, en el apartado dedicado a la construcción de modelos fenomenológicos, se aclarará este tópico con un ejemplo.

Permitámonos aquí unas breves palabras frente a la utilidad de los modelos estáticos y los modelos dinámicos en Ingeniería Química. Si bien en la mayoría de rutinas de diseño de equipos se utiliza el comportamiento en estado estacionario del proceso como punto fundamental, el comportamiento dinámico del proceso que se diseña o analiza es imprescindible cuando se abordan tareas de operación, optimización o control del proceso en cuestión. Recuérdese además, que el comportamiento

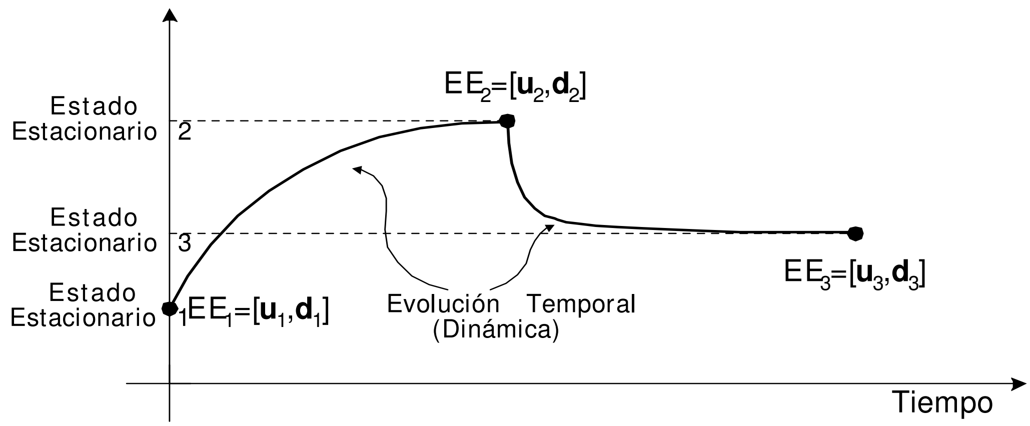


Figura 6.1: Ejemplo de comportamiento dinámico en un proceso.

dinámico de cualquier proceso contiene al comportamiento estático o de estado estacionario como un caso especial. Respecto a estos dos enfoques, el comportamiento dinámico es una función temporal de los valores de las variables del proceso, obtenida como solución al sistema de ecuaciones diferenciales que describen tales dinámicas bajo unas condiciones iniciales y de frontera conocidas. En cambio, el comportamiento estático no es más que un mapeo o función atemporal que relaciona todas las variables entre sí (excepto el tiempo), formando uno o más vectores con coordenadas conocidas en R^n (n el orden dinámico del proceso), que corresponden a los "equilibrios" matemáticos del sistema de ecuaciones diferenciales que forman las dinámicas existentes en el proceso. Resulta obvio que las evoluciones temporales que tengan las variables del proceso siempre se harán entre dos de los estados de equilibrio o estados estacionarios del proceso, por lo que el modelo dinámico tiene a tales puntos como soluciones particulares (con todos los términos diferenciales o acumulaciones iguales a cero). En la Figura 6.1 se puede apreciar el comportamiento dinámico de un proceso entre sus tres estados estacionarios $EE_i = [\mathbf{u}_i,\ \mathbf{d}_i]$, $i = 1, 2$ ó 3. Las coordenadas de cada estado estacionario corresponden a los valores de las entradas del proceso: las manipuladas por el sistema de control o el operario $\mathbf{u}$ y las que no son manipulables por ser perturbaciones al proceso $\mathbf{d}$. Eso evidencia que el modelo dinámico contiene al modelo estático, por lo que al obtener el primero queda también disponible el segundo, con la ganancia adicional de poder simular la transición entre estados estacionarios e incluso caracterizar cada uno de ellos como puntos estables o inestables. Recuérdese que la estabilidad no es detectable desde las ecuaciones algebraicas que representan un modelo estático (balances de materia y energía en el estado estacionario).

6.2. Modelamiento de Procesos

Una gran ventaja de los modelos es que constituyen una herramienta que permite responder a inquietudes que se tienen acerca de un sistema, sin necesidad de experimentar con él. De acuerdo con la clase de información que se toma del sistema que se intenta representar, un modelo puede ser principalmente de tres grandes tipos: fenomenológico, semifísico o empírico [Ljung, 1987; Bequette,

1998; Hangos and Cameron, 2001]. La primera clase utiliza exhaustivamente conocimiento sobre los principios físicos y químicos que rigen el sistema para construir su representación. A esta clase de modelos se les denomina alternativamente como modelos de caja blanca. El extremo opuesto son los modelos empíricos, también llamados de caja negra, en los que se asume que los principios físicos y químicos que rigen el sistema no se conocen. Por lo tanto, dichos modelos no utilizan nada de conocimiento fenomenológico: se fundamentan sólo en los datos tomados del sistema y se apoyan en las herramientas de la estadística y el tratamiento de señales para su construcción. La ventaja principal de los modelos empíricos es su baja complejidad computacional, tanto durante su identificación como durante su uso, luego de estar identificados todos sus parámetros. Esto los hace muy atractivos para usos en línea en tareas de optimización y control de procesos [Camacho and Bordons, 1995]. Desafortunadamente, si no se tienen ciertas precauciones durante su identificación, es posible terminar con un modelo bastante sesgado, que atrapó todas las particularidades del grupo de datos con el cual se ajustó, lo que lo hace muy pobre a la hora de generalizar. Si solamente se recurre a datos tomados directamente del proceso, es posible que tal número de datos sea insuficiente para que el procedimiento de identificación del modelo halle parámetros adecuados para el modelo. Adicionalmente, incluso con un número suficiente de datos tomados directamente del proceso, es posible que su distribución en el espacio de estado del proceso no sea uniforme, lo que implica una concentración de datos, por ejemplo, cerca y sobre los estados estables de operación, con lo que se produce un modelo muy pobre fuera de ese intervalo (generaliza muy mal). Finalmente, la última familia de modelos o familia intermedia es la de los modelos semifísicos o de caja gris, en los cuales se utiliza tanto el conocimiento de la fenomenología del sistema como los datos tomados del mismo para la construcción de un modelo que resulta ser una combinación entre caja blanca y caja negra [Lindskog, 1996]. Los modelos semi-físicos o semi-empíricos aprovechando la estructura de un modelo fenomenológico (balances de materia y energía), establecen correlaciones empíricas para algunos parámetros o incluso comportamientos dinámicos, que no pueden ser especificados mediante la física o la química del problema. Más adelante en este mismo capítulo se discute una alternativa para aprovechar el conocimiento fenomenológico para generar la estructura de modelos semi-físicos. Lo que debe aclararse es que no es la única manera de obtener un modelo semi-físico. También se puede operar en el sentido contrario: armar una estructura totalmente empírica pero durante la identificación de parámetros, al menos uno se obtiene de un modelo fenomenológico. Para finalizar esta descripción, hagamos una formalización matemática de los modelos: Sea $F(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta})$ una función no lineal ajustable, que se denomina modelo. Sea también un vector de entradas conocidas $\mathbf{x} = [x_1, x_2, ..., x_n]^T$, que se denomina regresor, y un vector de parámetros $\boldsymbol{\theta} = [\theta_1, \theta_2, ..., \theta_p]^T$. La función F puede ser por ejemplo una Ecuación Diferencial (ED) o un grupo de ellas $F_{EDs}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta})$, una o más Ecuaciones Algebraicas (EA) de un modelo estático $F_{EAs}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta})$, una combinación de EDs y EAs $F_{EDs_EAs}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta})$, un Sistema de Inferencia Borrosa (SIB) Lingüístico $F_{SIB-L}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta})$, un SIB tipo Takagi-Sugeno $F_{SIB-TS}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta})$ o una Red Neuronal Artifical $F_{RNA}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta})$. La función F es la estructura y $\boldsymbol{\theta}$ es el vector de parámetros ajustables, que se encarga de adecuar la respuesta del modelo $F(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta})$ a la respuesta (salida o estado) de la función o proceso que se aproxima. El valor p es el tamaño del vector de parámetros, mientras que el valor n es el tamaño del regresor, denominado en algunas ocasiones el orden del aproximador.

Una constante en la mayoría de trabajos sobre modelamiento de procesos es el uso de modelos fenomenológicos, a pesar de las dificultades asociadas con el manejo de la incertidumbre en tales modelos y su complejidad computacional a la hora de operar en línea. En tal sentido, los verdaderos modelos fenomenológicos son muy difíciles de lograr, puesto que no admiten ningún aporte empírico como correlaciones o ajuste de datos. Todo en dichos modelos debe provenir de leyes o principios básicos de la física y la química. Por esta razón, cuando se logra uno de tales modelos el costo computacional

para su utilización resulta prohibitivo o inclusive la solución matemática del sistema de ecuaciones que lo constituye no está garantizada: Un modelo fenomenológico para una torre de destilación alcanza el centenar de ecuaciones diferenciales [Smith and Corripio, 1997]. Aunque el objetivo de esta parte es la presentación de los balances de materia y energía como base para la construcción de un modelo fenomenológico, sin entrar en detalles sobre tal construcción, a continuación se describen las partes de tales modelos con el fin de valorar en toda su dimensión las dificultades inherentes a su construcción y usos posteriores.

Los modelos fenomenológicos son modelos matemáticos, pues representan el comportamiento del sistema mediante ecuaciones diferenciales o algebraicas que describen las leyes físicas y químicas. Pueden ser estáticos o dinámicos (variables con el tiempo), lineales o no-lineales, entre otras clasificaciones. Los modelos fenomenológicos constan de: supuestos, ecuaciones diferenciales, ecuaciones constitutivas, condiciones de frontera y condiciones iniciales. Los supuestos son aproximaciones que permiten simplificar el modelo, pero deben ser cercanos a la realidad para que el modelo refleje lo más fielmente posible dicha realidad. Las leyes físicas y químicas que gobiernan el sistema son descritas por medio de ecuaciones algebraicas o ecuaciones diferenciales. Estas últimas son una compilación de términos, donde cada uno representa su influencia en un volumen de control básico, manteniendo una consistencia de unidades asociada al fenómeno. Todos los términos involucrados en una ecuación implican un balance de una magnitud que cumple el principio de conservación. Por su parte, las condiciones de frontera describen el comportamiento del sistema en sus bordes o límites. Dicho comportamiento puede ser descrito por medio de valores escalares, ecuaciones diferenciales, relaciones empíricas, etc. También se utilizan ecuaciones constitutivas, las cuales son relaciones empíricas que ayudan a caracterizar el sistema, brindando relaciones que no son universalmente aplicables, pero que se seleccionan de modo que resulten lo suficientemente precisas para el sistema específico que se modela. Una diferencia interesante entre ecuaciones de balance y ecuaciones constitutivas es que para las primeras, la escala usada en la descripción es irrelevante: los principios de conservación son los mismos a cualquier escala; mientras que para las ecuaciones constitutivas los cambios de escala son altamente significativos en la validez de la ecuación. Algunos ejemplos de ecuaciones constitutivas son la ecuación de estado, la ecuación de equilibrio de fases, la ley de Fick, las leyes de viscosidad, etc. Finalmente, cuando se están construyendo modelos dinámicos se deben especificar las condiciones iniciales, las cuales indican cómo estaba el sistema en un tiempo inicial o en el instante que se considera el estado estacionario inicial.

Otra parte del modelo matemático es la solución de las ecuaciones diferenciales, lo que para sistemas complejos de ecuaciones requiere el uso de métodos numéricos. Todo esto lleva a la construcción del modelo computacional, el cual consiste en la programación de la solución de las ecuaciones diferenciales. En este sentido, hoy se cuenta con una serie de paquetes comerciales, denominados simuladores de proceso: HySim y ChemCAD, por ejemplo. Sin embargo sus aplicaciones son limitadas. Además, debido a la imposibilidad de conocer con detalle su forma de operar (son código computacional cerrado), en la práctica comienzan a convertirse en una caja negra para el usuario. De todo esto se deduce la necesidad de conocer alguna metodología para el desarrollo de modelos (así sean aproximados) del proceso y su posterior solución matemática, programados mediante software de propósito general (Fortran, C++, Matlab, EMSO, etc.).

6.3. Obtención del Modelo Dinámico a partir de los Balances de Materia y Energía.

6.3.1. Generalidades

Utilizando los balances de materia y energía obtenidos por los procedimientos dados en la primera parte de este trabajo, se evoluciona a un modelo dinámico de las interacciones entre las variables de un proceso, expresadas como ecuaciones diferenciales. Es una evolución natural a partir de las ecuaciones de conservación de materia y energía, halladas cuando el término de acumulación se toma igual a cero. En este caso la acumulación se evalua explícitamente. La ecuación general de balance de materia tiene la forma (en el Anexo B hay un planteamiento alternativo, también válido):

Acumulación = Entrada + Producción - Salida - Consumo

Si se analiza el comportamiento del sistema en un intervalo de tiempo entre $t = t_0$ y $t_f = (t_0 + \Delta t)$, tomando flujos másicos F y definiendo:

Entrada $= \overset{\bullet}{m}_{ent}(t) \times \Delta t$

Salida $= \overset{\bullet}{m}_{sal}(t) \times \Delta t$

Producción $= R(t) \times MM \times \Delta t = \sigma \times r(t) \times MM \times \Delta t$, en unidades de $\overset{\bullet}{m}$.

Consumo $= R(t) \times MM \times \Delta t = \sigma \times r(t) \times MM \times \Delta t$, en unidades de $\overset{\bullet}{m}$.

Acumulación $= \Delta M$, en unidades de $\overset{\bullet}{m}$

Reemplazando términos en la ecuación general de balance de materia se llega a:

$$\Delta M = \overset{\bullet}{m}_{ent}(t)\Delta t + \sigma r(t) \times MM\Delta t - \overset{\bullet}{m}_{sal}(t)\Delta t$$

Existen dos posibles análisis de esta ecuación, el balance integral y el balance diferencial. El primero resulta una herramienta útil en el estudio de sistemas cerrados, mientras que el segundo resulta más útil cuando se analizan sistemas abiertos y contínuos. En ambos casos, se hace opera con un diferencial de tiempo que tiende a cero ($\Delta t \longrightarrow 0$):

Balance Integral:

$$\int_{t_0}^{t_f} dM = M(t_f) - M(t_0) = \int_{t_0}^{t_f} \overset{\bullet}{m}_{ent}(t)dt + \sigma MM \int_{t_0}^{t_f} r(t)dt - \int_{t_0}^{t_f} \overset{\bullet}{m}_{sal}(t)dt$$

Balance Diferencial:

$$\frac{dM}{dt} = \overset{\bullet}{m}_{ent}(t) + \sigma MMr(t) - \overset{\bullet}{m}_{sal}(t)$$

Ejemplo 6.1:

Mediante balances de materia y energía dinámicos, caracterizar el comportamiento de un Tanque Reactor en Continuo Agitado (CSTR de sus siglas en Inglés), en el cual se está desarrollando la reacción exotérmica, irreversible, en fase líquida: $\alpha \longrightarrow \beta$, si la alimentación al reactor entra con

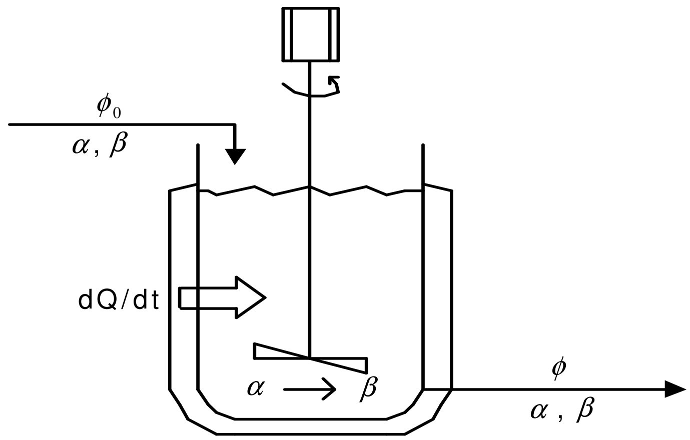


Figura 6.2: Esquema del comportamiento dinámico del CSTR del Ejemplo 5.1

un flujo volumétrico (caudal) $\phi_0 \frac{L}{s}$ con una concentración $C\alpha_0$ $\frac{kgmol\ de\ \alpha}{L}$, el volumen del CSTR es V litros y la velocidad de la reacción química es kC_α $\frac{kgmol}{s}$ por litro de solución, con k la constante cinética de la reacción y C_α la concentración del compuesto α en el reactor. Suponiendo agitación perfecta, la concentración de salida es igual a la concentración en el interior del CSTR. Además, se puede considerar que todas las soluciones son acuosas y con la misma densidad ρ y que el caudal de salida es $\phi\frac{L}{s}$. Finalmente, se sabe que el calor de reacción es $\Delta\overline{H}_R$ $\frac{kJ}{kgmol}$ y que las capacidades caloríficas de las soluciones involucradas son constantes $C_{P\ \phi 0}$ y $C_{P\ \phi}$ $\frac{kJ}{kgmol-°C}$.

Solución.

Un diagrama de CSTR con la nomenclatura y datos utilizados se ve en la Figura 6.2

Todos los balances se plantean en unidades molares debido a la existencia de una reacción química.

BALANCES DE MATERIA

Puesto que existen dos sustancias (α y β), se pueden hacer sólo dos balances de materia. En este caso se harán los de las dos sustacias. En un ejemplo posterior se mostrará como puede realizarse el balance total, pero en unidades de masa, no de moles:

Balance molar de α:

$$\frac{d(Moles\ de\ \alpha)}{dt} = \phi_0 \times C_{\alpha_0} - \phi \times C_\alpha + \sigma_\alpha \times\ r$$

Como se asumió volumen constante, se cumple que los flujos volumétricos de entrada y salida son iguales $\phi_0 = \phi$. Además, por la estequiometría de la reacción $\sigma_\alpha = 1{,}0$. Entonces, la ecuación de balances molar para el compuesto α queda:

$$\frac{d(VC_\alpha)}{dt} = \phi\,(C_{\alpha_0} - C_\alpha) - r$$

Balance molar de β:

Mediante un razonamiento similar al anterior, se obtiene el siguientes balance para la otra sustancia involucrada en el proceso: el producto. Nótese el signo positivo que antecede a la velocidad de reacción, debido al caracter de producto que tiene β:

$$\begin{aligned} \frac{d(Moles\ de\ \beta)}{dt} &= \phi_0 \times C_{\beta_0} - \phi \times C_\beta + \sigma_\beta \times r \Rightarrow \\ \frac{d(VC_\beta)}{dt} &= \phi(C_{\beta_0} - C_\beta) + r \end{aligned}$$

Con el fin de no aumentar artificialmente el número de variables, se puede considerar la posibilidad de expresar la concentración del producto C_β en función de la del reactivo C_α. Se deja al lector la tarea de hallar tal conversión, recordándole que las concentraciones en moles por litro no cumplen el principio de las fracciones: $\sum x_i = 1{,}0$. Indiquemos tal conversión aquí como $C_{\beta\ i} = \Psi C_{\alpha\ i}$. Con esto, se llega a:

$$\frac{d(V\Psi C_\alpha)}{dt} = \phi(\Psi C_{\alpha\ 0} - \Psi C_\alpha) + r$$

Como se ve, esta ecuación es similar a la anterior. Esto demuestra que en realidad con una sola ecuación diferencial basta para caracterizar el comportamiento másico del reactor.

BALANCE DE ENERGIA:

El balance general de energía se formula como:

$$\frac{d(Energía\ Total)}{dt} = \sum_{i=1}^{Entradas} N_i \times H_i(T_i) - \sum_{j=1}^{Salidas} N_j \times H_j(T_j) - r \times \Delta H_R$$

Considerando que la Energía Total E_T se calcula contando con la Masa Total M en el reactor, con la Capacidad calorífica a presión constante C_P (¿Sabe el lector por qué pudo hacerse $C_V = C_P$?) y con la Temperatura T. Además, los flujos molares N_i se obtienen a partir de los flujos volumétricos ϕ_i y de las concentraciones volumétricas C_i:

$$\frac{dE_T}{dt} = \frac{d(\rho V T)}{dt} = (\phi_0 C_{\alpha\ 0} + \phi_0 C_{\beta\ 0})\,H(T_0) - (\phi C_{\alpha\ 0} + \phi C_{\beta\ 0})\,H(T) - r\Delta H_R(T_{Ref})$$

Simplificando operaciones, puesto que ρ y V son constantes, y recordando que puede expresarse la entalpía en función de la temperatura y la capacidad calorífica de la solución en unidades molares, siempre que se tome una temperatura de referencia, se llega a:

$$\rho V \frac{dT}{dt} = \phi_0\,(C_{\alpha\ 0} + C_{\beta\ 0})\,C_P \times (T_0 - T_{Ref}) - \phi\,(C_\alpha + C_\beta)\,C_P \times (T - T_{Ref}) - r\Delta H_R(T_{Ref})$$

que permite tomar a voluntad una T_{Ref} adecuada para simplificar el cálculo. Tomemos por ejemplo $T_{Ref} = T^0$, que es la temperatura estandar de referencia para los calores de reacción. En consecuencia, no es necesario compensar tal calor de reacción y la ecuación final (para está selección de temperatura de referencia) es:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\phi_0}{\rho V}\left(C_{\alpha\ 0} + C_{\beta\ 0}\right) C_{P\ 0} \times \left(T_0 - T^0\right) - \frac{\phi}{\rho V}\left(C_\alpha + C_\beta\right) C_P \times \left(T - T^0\right) - \frac{r}{\rho V}\Delta H_R^0$$

Esta ecuación, junto con la ecuación de balance de reactivo (o de producto), constituyen las dos dinámicas principales del CSTR. Es através de este sistema de dos EDs que se puede caracterizar todo el comportamiento del reactor.

6.3.2. Los Balances de Materia y Energía Como Generadores de Estructura en Modelos Semifísicos

Los Balances de Materia, Enegía y Cantidad de Movimiento (BMECM) en estado transiente conforman una representación gruesa del comportamiento de cualquier sistema. De este modo, solo queda restando tener la información que aportan las ecuaciones constitutivas de cada fenómeno para tener una representación dinámica completa del sistema. Como ya se dijo, los BMECM sin acumulación sólo brindan una representación estática del proceso al que se le formulan. Se pretende en esta parte mostrar como los BMECM formulados en el estado transiente son la base para la construcción de un modelo fenomenológico del proceso, aspecto que luego puede explotarse para la construcción de modelos semifísicos. El otro tópico que se pretende rescatar es lo valioso que resulta el vector solución del balance en la determinación de los "equilibrios" del proceso. Todo esto se ilustrará a partir de varios ejemplos.

Ejemplo 6.2:

En un CSTR se procesan dos corrientes denominadas N_1 y N_2 para obtener una corriente de salida N_3. En el equipo se realiza la reacción química $A \longrightarrow B$, de caracter isotérmico (sin liberación ni requerimiento de calor). Las dos corrientes de entrada son N_1 (una solución concentrada de A pero con residuos de B), y N_2 (el solvente S pero con pequeños contenidos de A y B). Como la reacción no es 100 % eficiente la corriente de salida contiene tanto B como A, todo en solución con el solvente S. Se pide obtener un modelo que refleje el comportamiento dinámico de las concentraciones del reactivo A, del producto B y del solvente S, a la salida del reactor (y por condición de CSTR, en el interior del reactor).

Solución:

Puesto que es más conveniente formular los balances en términos molares, debido a la existencia de una reacción química, no es posible realizar un balance total de moles, en cambio si es posible realizar un balance total de masa en el reactor tomado como sistema:

$$\begin{aligned}
\frac{dM_T}{dt} &= N_1 \times x_{A,1} \times MM_A + N_1 \times x_{B,1} \times MM_B + N_1 \times x_{S,1} \times MM_S \\
&\quad + N_2 \times x_{A,2} \times MM_A + N_2 \times x_{B,2} \times MM_B \qquad (6.1)\\
&\quad + N_2 \times x_{S,2} \times MM_S - N_3 \times x_{A,3} \times MM_A \qquad (6.2)\\
&\quad - N_3 \times x_{B,3} \times MM_B - N_3 \times x_{S,3} \times MM_S
\end{aligned}$$

De la expresión anterior puede verse que aunque posible de formular, tal balance concatena los

balances por componente, en términos molares, modificando cada uno de ellos por la Masa Molecular (MM_i) de la sustancia i sobre la cual se hace el balance. Este balance no es suficiente para la descripción del proceso, debiendo recurrirse a los balances por componentes. Recordando que para un sistema en el cual existe interacción másica, el número de ecuaciones de balance independientes es igual al número de sustancias que participen del proceso (en este caso tres: A, B y S), resulta obvio que al existir ya este balance total de masa sólo es posible plantear dos balances de materia más. Cualquier otro balance de masa que se plantee resultará dependiente de los ya escritos. Por lo tanto, sean los balances por componente para A y B:

$$\begin{aligned} \frac{dM_A}{dt} &= N_1 \times x_{A,1} \times MM_A + N_2 \times x_{A,2} \times MM_A \\ &\quad - N_3 \times x_{A,3} \times MM_A + R_A \end{aligned} \tag{6.3}$$

Considerando que $M_A = x_{A,reactor} \times N_{Totales\ Reactor} \times MM_A$ y asumiendo homogeneidad en todo el reactor (es un CSTR): $x_{A,reactor} = x_{A,3}$. Además, usando la definición de la Razón de Producción de A (que es el reactivo): $R_A = \sigma_A \times r$, se llega a la expresión del balance:

$$\begin{aligned} \frac{d(x_{A,3} \times N_{Totales\ Reactor} \times MM_A)}{dt} &= N_1 \times x_{A,1} \times MM_A + N_2 \times x_{A,2} \times MM_A \\ &\quad - N_3 \times x_{A,3} \times MM_A + \sigma_A \times r \times MM_A \end{aligned} \tag{6.4}$$

que puede simplificarse recordando que la Masa Molecular de una sustancia (MM_i) es constante, por lo que sale del diferencial y se cancela en todo los términos:

$$\frac{d(x_{A,3} \times N_{Totales\ Reactor})}{dt} = N_1 \times x_{A,1} + N_2 \times x_{A,2} - N_3 \times x_{A,3} + \sigma_A \times r \tag{6.5}$$

además, por definición de la fracción molar $x_{A,3} = \frac{Moles\ de\ A}{N_{Totales\ Reactor}}$ se puede simplificar aún más el denominador del diferencial, llegando a:

$$\frac{d(Moles\ de\ A)}{dt} = N_1 \times x_{A,1} + N_2 \times x_{A,2} - N_3 \times x_{A,3} + \sigma_A \times r \tag{6.6}$$

Del mismo modo, se puede escribir el balance de B, siguiendo un razonamiento similar que aquí se omite por cuestiones de espacio:

$$\frac{d(Moles\ de\ B)}{dt} = N_1 \times x_{B,1} + N_2 \times x_{B,2} - N_3 \times x_{B,3} + \sigma_B \times r \tag{6.7}$$

Con esta ecuación se completa el conjunto de los tres balances independientes posibles de formular, valor deducido del número de sustancias que participan en el reactor (A, B y S). El otro posible balance, que sería uno sobre el solvente, puede obtenerse mediante combinación de los tres anteriores. Se quiere ahora realizar una comparación entre las ecuaciones previas que entregan estos balances

por componente y el modelo (ecuación de balance de reactivo límite en un CSTR) que entregan los libros de texto para un CSTR con una reacción elemental, cinética de primer orden y volumen constante (por lo tanto igualdad en los flujos volumétricos-densidades de entrada y salida):

$$\frac{dC_A}{dt} = (C_{A_f} - C_A) \times F_f - k_0 \times C_A \times \exp(-\frac{E}{RT}) \tag{6.8}$$

debe recordarse que en la ecuación de balance de A (ecuación 6.6), r es la velocidad de la reacción pero tomada como un flujo ($\frac{Moles}{tiempo}$), ponderada para cada sustancia participante en el sistema por su coeficiente estequiométrico σ en la ecuación química balanceada. Cuando la sustancia es un inerte, como el solvente en el caso que nos ocupa, se toma $\sigma = 0$. Lo que evidencia esta primera comparación de las dos ecuaciones es que la ecuación 6.6 proveniente del balance, tiene menos contenido de información que la ecuación 6.8 (modelo del reactor), puesto que en esta última existe una expresión para calcular la velocidad de la reacción r sin tener que resolver todos los balances del sistema:

$$\begin{aligned} -\sigma_A \times r &= -k_0 \times C_A \times \exp(-\frac{E}{RT}) \Rightarrow \\ r &= \frac{1}{\sigma_A} \times k_0 \times C_A \times \exp(-\frac{E}{RT}) \end{aligned} \tag{6.9}$$

Se demuestra así la equivalencia entre los dos ”modelos” dinámicos del CSTR: el obtenido por los balances de materia y el típico presentado en la literatura. Lo que resultó evidente fue la inclusión en este último de una ecuación constitutiva (ley de Arrenhius) dentro del balance final.

El ejemplo anterior permite plantear un pequeño método de dos pasos, para la construcción de modelos fenomenológicos a partir de balances de materia y energía. Nótese la similaridad con los pasos que se realizan cuando se formulan los balances: 1) Plantear las ecuaciones de balances de materia y energía suficientes según la interacción másica y energética del proceso. 2) Completar el sistema de ecuaciones de balance con otras ecuaciones, de modo que resulte soluble: número de ecuaciones igual a número de incógnitas. Las otras ecuaciones no son más que las ecuaciones constitutivas de los modelos fenomenológicos. Como se ve de estos pasos, las dos únicas diferencias entre la formulación de los balances y la construcción del modelo fenomenológico son:

1. Para el modelo, las ecuaciones constitutivas se integran directamente dentro de la formulación del comportamiento dinámico, mientras que en los balances sólo se utilizan como otras ecuaciones que completan el sistema para hacerlo matemáticamente soluble.

2. No todas las ecuaciones de balance se utilizan dentro del modelo fenomenológico, puesto que sólo las dinámicas de interés poseen ecuación diferencial que las describen. Como se vió para el sistema con reacción química del ejemplo, mientras que los balances exigen una ecuación por cada sustacia en el sistema, el modelo dinámico sólo requiere seguir la concentración del reactivo límite o de alguno de los productos. Con los resultados obtenidos para la concentración de tal reactivo quedan totalmente definidos los demás, utilizando las concentraciones iniciales, las concentraciones de entrada y la estequiometría de la reacción química. Si por alguna circunstancia existe la necesidad de armar un balance dinámico para otra de las especies químicas involucradas en el proceso (diferente al reactivo límite), sigue heredándose en

esa nueva ecuación el término de aparición o desaparición dado por la velocidad de reacción cuando se toma el reactivo límite y su concentración en el sistema.

Como puede verse, los balances de materia y energía son los que soportan la estructura fundamental del modelo, por lo que sería incluso posible plantearlos todos y luego realizar las simplificaciones necesarias, siempre que algunos de ellos puedan ser expresados en función de un balance previamente formulado o incluso de un mapeo estático. El siguiente ejemplo permite observar el método para la construcción de un modelo fenomenológico, partiendo de los balances de materia y energía.

Ejemplo 6.3:

Se quiere modelar el comportamiento de un reactor semi-continuo (por lotes o batch pero con retiro y alimentación selectiva) para la obtención de un polímero a partir de las reacciones secuenciales:

$$(1) \qquad Glicerina + 3\ Alcohol \rightarrow 3\ Glicérido$$

$$(2) \qquad 6\ Glicérido + 3\ Anhídrido \rightleftarrows Polímero + 3\ Agua$$

Aunque dicho mecanismo de reacción está muy simplificado, permitirá aclarar algunos conceptos del uso de balances de materia y energía en la obtención de modelos. La operación del reactor semicontinuo es como sigue. Con la agitación activada, se carga la materia prima: Glicerina, Alcohol y Anhídrido, con la Glicerina y el Anhídrido en relación estequiométrica (reactivos limitantes en cada reacción) y el Alcohol en exceso puesto que actúa además como solvente del Polímero para la segunda reacción. Se inicia el calentamiento circulando un fluido de servicio (aceite térmico DowTherm A) a través de la camisa del reactor hasta la temperatura de polimerización ($140°C$). El fluido térmico entra a $180°C$. Se sostiene la temperatura de polimerización hasta que se logre el grado de polimerización requerido, condición que se evidencia por el valor de la viscosidad de la solución de polímero. Durante todo el tiempo se está inyectando un gas inerte (N_2) al seno de la mezcla reactiva para que ayude al arrastre del agua producida en el reactor. De este modo la reacción química (2), que es reversible, toma un carácter casi irreversible en el sentido directo hacia la formación de Polímero de acuerdo con la Ley de LeChatellier. Desafortunadamente también se arrastran vapores del solvente, que salen con la corriente de gas inerte (N_2) y vapor de agua. Por lo tanto, debe existir una corriente de entrada de solvente que compense tal pérdida. De ahí la necesidad de una configuración general de toda la planta es como la vista en la Figura 6.3, en la cual se observa que la corriente de salida del reactor se lleva primero a un desaireador donde se separa el N_2, y luego a un condensador total, conduciendo después el condensado hasta un separador gravitatorio donde el agua se cuantifica y desecha, mientras que el solvente vuelve a enviarse al reactor.

Solución:

En este ejemplo, se considerará sólo el reactor, puesto que el modelamiento de los demás equipos de la planta procede del mismo modo a partir de sus balances de materia y energía particulares. Al final, la unión de todos los modelos de los equipos individuales debe considerar la interacción existente entre ellos usando las corrientes de realimentación másica y energética. Esto implica utilizar un método de solución del modelo total que garantice la convergencia final de los valores de todas las corrientes de enlace entre ellos. Tal convergencia indica que al resolver las ecuaciones que modelan el comportamiento de cada equipo individual y comparar los resultados que dan para una

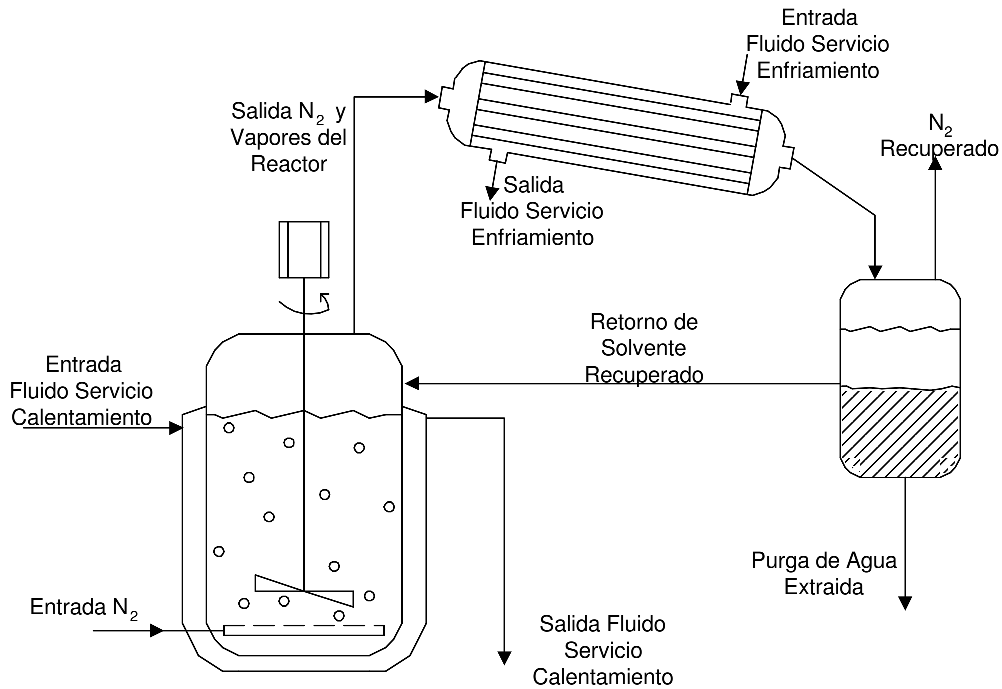


Figura 6.3: Esquema de la planta de polimerización del ejemplo.

corriente común entre dos de ellos, los valores de tal corriente deben ser muy parecidos (iguales en el sentido matemático pero aproximados en el sentido numérico si se usa una computadora para su solución) [Aguirre, 2004]. Por su parte, cada modelo de equipo se elabora considerando que todas las corrientes de entrada al equipo pueden suponerse en un valor dado (igual que cuando en los balances estáticos se establece una base de cálculo), mientras que las corrientes de salida deben calcularse a partir del modelo mismo. Obviamente, y como es el caso de nuestro reactor, si una de las corrientes de entrada es un reciclo para compensar una condición del proceso (papel de la corriente que retorna Alcohol desde el separador), puede dejarse como valor a calcular, contando con una ecuación algebraica simple, generalmente de igualdad. Por lo tanto, en el reactor se asume conocida solamente la corriente de entrada de gas inerte, pero se considera que debido al efecto de un sistema de control, todo el Alcohol vaporizado que abandona el reactor se repone con Alcohol desde el separador. Esto implica que la corriente de salida del reactor debe calcularse a partir de las ecuaciones del modelo. Veamos ahora sí cómo se formularía un modelo dinámico completo del reactor de polimerización a partir de los balances de materia y energía. Aunque se va a desarrollar un modelo dinámico, todo el procedimiento seguido previamente en los balances estáticos es aplicable.

De acuerdo con el Algoritmo de solución propuesto, el primer paso es la comprensión del problema, que es inmediata con la descripción y Figura previas. Nótese que aunque en el sistema de ecuaciones químicas para la reacción, cada una ya está balanceada, podrían combinarse para dar una única ecuación química: $2Glicerina + 6\ Alcohol + 3\ Anhídrido \rightleftarrows Polímero + 3\ Agua$. Sin embargo, tres aspectos a considerar sugieren trabajar con las dos ecuaciones: *i*)La independencia de las dos ecuaciones (en cada una existe al menos un compuesto que no está en la otra), *ii*) El objetivo que se pretende es obtener un modelo completo del proceso, y *iii*) Una de las reacciones es irreversible mientras que la otra no, lo que deja de ser evidente al formar una sola ecuación química.

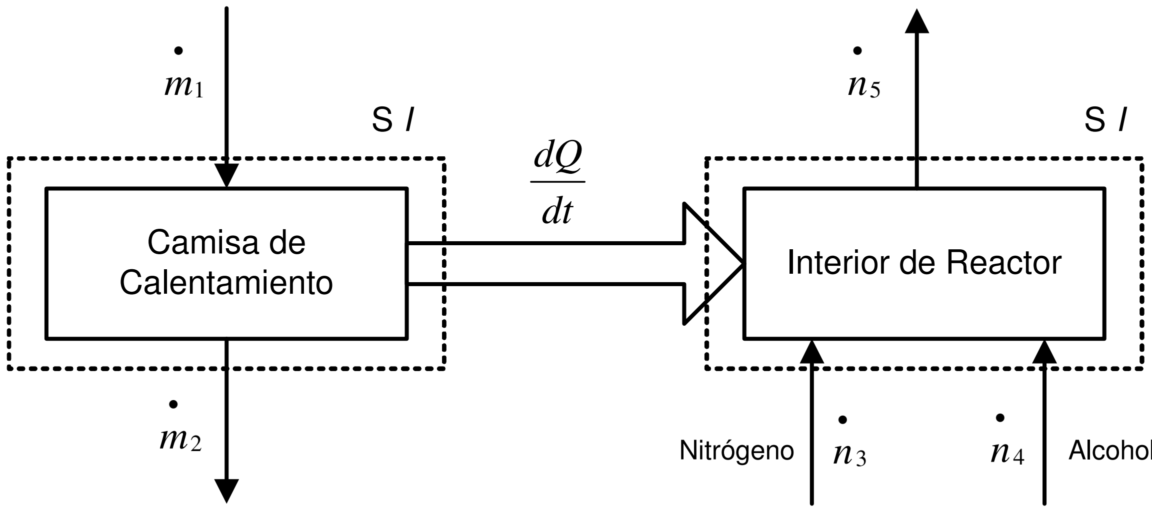


Figura 6.4: Diagrama de bloques reactor del polimerizador.

El paso 2 del algoritmo establecido en la sección 3.2.1, indica la realización del Diagrama de Flujo en bloques, el cual se muestra en la Figura 6.4 para el reactor (recuérdese que los demás equipos se dejan para que el lector enfrente su modelamiento).

El paso 3 sugiere la demarcación de los sistemas a analizar. Tales sistemas ya se indicaron y se ven también en la Figura 6.4. Se representa el reactor por dos sistemas (bloques): S_I la camisa de calentamiento y S_{II} el contenedor interior o masa reaccionando contenida en el reactor. Ahí mismo se numeraron y nombraron las corrientes en la camisa de calentamiento, usando la letra F que indica flujos en unidades másicas, mientras que se usó la letra N que indica flujos molares para las corrientes que entran a la masa que reacciona. Los subíndices numéricos indican el orden de las corrientes. El uso conjunto de flujos másicos y molares no presentará inconveniente, puesto que se nota que no hay mezcla de tales unidades en un mismo sistema.

En el paso 4 se completa la Tabla de Análisis (TA) para los balances de materia y energía del proceso. Es importante aclarar aquí que el concepto de solución de los balances cuando se está construyendo un modelo dinámico es diferente al concepto de solución de los balances en estado estacionario utilizado en los capítulos previos. La utilidad de la TA es que proporciona una enumeración de variables, que luego permitirán hacer el análisis de Grados de Libertad de las ecuaciones del modelo. Para comprensión del lector, M_{FT} es la Masa de Fluido Térmico.

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS		#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
S_I CAMISA DE CALENTAMIENTO	Materia Total	1	$M_{FT} = cte = \frac{V_{Camisa}}{\rho_{FT}}$	1	$\dot{m}_1, \dot{m}_2, M_{FT}$		3	B. Materia Sí con B.C.	Sist. Tot. NO	Acoplados NO
	Subtotal B. Materia →	1	Subtotal Otras Ec. →	1	2	← Totales B. Materia →	3			
	Energía General	1	$\frac{dQ}{dt} = 0$ $T_1 = 180^0 C$	2	$\frac{dQ}{dt}, \frac{dW}{dt}, T_1, T_2$		4	B. Energía NO?		
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ec. →	2	3	← Totales B. Energía →	4			
	TOTAL Balances →	2	TOTAL Otras Ec. →	3	5	← TOTALES SISTEMA →	7			

SISTEMA	BALANCES INDEPENDIENTES	#	OTRAS ECUACIONES	#	INCÓGNITAS		#	COMENTARIOS SOLUCIÓN		
S II Interior del Reactor	Materia Glicerina, Alcohol, Glicérido, Anhídrido, Polímero, Agua, Nitrógeno o Total	7	$x_{N_2,3} = 1.0$ $x_{Alc,4} = 1.0$	2	$x_{N_2,5}, x_{Alc,5}, x_{Agua,5}, M_{Rx}, r_I, r_{II}$		6	B. Materia Sobre-espe-cifi-cado	Sist. Tot. Sobre-especificado	Acoplados ¿?
	Subtotal B. Materia →	7	Subtotal Otras Ecs. →	2	9	← Totales B. Materia →	6			
	Energía Balance General	1	$dW/dt = 0,$ $T_3 = 25^\circ C,$ $T_4 = 25^\circ C$	3	$dW/dt, dQ/dt, T_3, T_4, T_5$		5	B. Energía NO		
	Subtotal B. Energía →	1	Subtotal Otras Ecs. →	3	4	← Totales B. Energía →	5			
	TOTAL Balances →	8	TOTAL Otras Ec. →	5	13	← TOTALES SISTEMA →	11			

El paso 5 establece un mapa de solución para los balances. Como se ve de la TA previa, el único sistema que resulta soluble es S_I, el de la camisa, aunque el balance de energía no queda soluble. Se reitera que esta condición es típica cuado se formulan balances en el estado transitorio, por lo que no debe preocuparnos todavía y mejor esperar el análisis de grados de libertad del sistema de ecuaciones obtenido. Por su parte, el sistema S_{II} queda sobre especificado, por lo tanto será soluble con un grupo reducido de ecuaciones, que se ajustarán mediante el análisis de grados de libertad. Finalmente, para el sistema S_{Total} no tiene sentido hacer una discusión cuando se trata de la obtención de un modelo dinámico. Esto se hará evidente más adelante. El mapa de solución propuesto es:

$S_I \rightarrow S_{II} \rightarrow$La comprobación se debe hacer con datos del proceso o conocimiento experto sobre el

fenómeno, no con el S_{Total}.

El paso 6 y final, es el planteamiento de los balances para cada uno de los sistemas, siguiendo el orden dado en el mapa de solución propuesto en el paso anterior.

Solución:

SISTEMA S_I (Lado Camisa de Calentamiento):

BALANCE DE MATERIA (trivial):

En los modelos dinámicos el concepto de Base de Cálculo (BC) es innecesario, puesto que los valores que cambian en el proceso (en este caso el flujo de entrada F_1) se puede tomar como variable libre, que se fija sólo al momento de la solución del modelo. Lo que se preserva de los balances en estado estacionario es la consistencia de unidades, por lo que se tomará como unidad de flujo $\frac{kg}{h}$.

Balance Total:

(1) $F_1 - F_2 = \frac{dM_{FT}}{dt}$

Otras Ecuaciones (Masa de fluido térmico): (2) $M_{FT} = \frac{V_{camisa}}{\rho_{FT}}$

Puesto que se supone una camisa rígida (metálica), el volumen de la camisa (V_{camisa}) será constante. Además, si se toma que dentro del intervalo de operación en temperaturas del Fluido Térmico (FT) en la camisa, su densidad (ρ_{FT}) es aproximadamente constante, se llega a que la Masa del Fluido Térmico (M_{FT}) será constante y por lo tanto su derivada ($\frac{dM_{FT}}{dt}$) será cero. Con este valor, se soluciona el sistema obteniendo $F_1 = F_2$, lo que demuestra la trivialidad del balance total de materia, tanto en estado estacionario como en el transitorio, debido a la no acumulación de masa en la camisa.

BALANCE DE ENERGÍA: $\frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} + F_1\widehat{H}_1 - F_2\widehat{H}_2 = \frac{dE_{Total}}{dt}$

Se nota que el término de acumulación $\frac{dE_{Total}}{dt}$ puede hacerse más explícito usando $E_{Total} = U + E_P + E_C$ y considerando que por las condiciones del equipo $E_P = E_C = 0$. Además, la Energía Interna puede escribirse como $U = M_{FT} \times C_{V\ FT} \times T_{FT}$. Por seguir la nomenclatura típica de artículos y libros de texto, se usará el subíndice J (del Inglés *Jacket*) para referirnos a todo lo que tiene que ver con el Fluito Térmico que circula por la chaqueta o camisa de calefacción. En consecuencia, y recordando que para los líquidos se puede usar la relación aproximada $C_V = C_P$, el diferencial queda:

$$\frac{d(M_J C_{P\ J} T_J)}{dt} = M_J C_{P\ J}\frac{dT_J}{dt} + T_J\frac{d(M_J C_{P\ J})}{dt}$$

pero como se asumió que la masa del Fluido Térmico en la camisa no cambia y además, considerando que para el intervalo de temperaturas considerado el C_{PJ} es constante, se tiene que $\frac{d(M_J C_{P\ J})}{dt} = 0$ y por lo tanto la ecuación total de balance general de energía (reemplazando el diferencial final) queda:

(3) $\frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} + F_1\widehat{H}_1 - F_2\widehat{H}_2 = M_J C_{P\ J}\frac{dT_J}{dt}$

Otras Ecuaciones: (4) $\frac{dW}{dt} = 0$ (No hay trabajo de eje!)

(5) $T_1 = 180°C$

En este punto, y a pesar de tener solucionado el balance de masa, el de energía sería insoluble. El conteo de grados de libertad indica que se tienen cinco incógnitas ($\frac{dQ}{dt}, \frac{dW}{dt}, T_1, T_2$ y T_J) y tres

ecuaciones (3, 4 y 5). Por lo tanto el sistema no tiene solución y deben buscarse ecuaciones constitutivas que complementen las dadas por el análisis típico (Tabla de Análisis) de los balances en estado estacionario. En este caso, se propone:

(6) $\frac{dQ}{dt} = -U_G \times A_T \times (T_J - T_{Reactor})$

que da cuenta de la transferencia de calor entre la chaqueta y el reactor como una función de un coeficiente global de transferencia de calor U_G y el área total de transferencia de calor A_T. Por la convención de signos usada en este trabajo, el calor saliendo es negativo, de ahí el signo que precede el lado derecho de (6). Nótese que el flujo de calor se asocia con la diferencia de temperaturas entre la masa en el interior del reactor (que se hace $T_{Reactor} = T_5$ por consistencia con el Diagrama de flujo en Bloques y asumiendo que la temperatura de la corriente de salida es igual a la temperatura de la masa en el reactor) y una temperatura media de la chaqueta T_J que se considera representativa e igual a la temperatura de salida de la chaqueta, de ahí la segunda ecuación propuesta:

(7) $T_2 = T_J$

Como se ve, ahora el sistema tiene cinco ecuaciones y cinco incógnitas ($\frac{dQ}{dt}$, $\frac{dW}{dt}$, T_1, T_2 y T_J), por lo tanto tiene solución unica en R^5. Recuérdese que las verdaderas incógnitas del balance de energía son las Entalpías ($\widehat{H}_1$ y $\widehat{H}_{2=J}$) y no las Temperaturas (T_1 y $T_{2=J}$). Lo curioso de la solución de este sistema es que no se obtiene un valor numérico puntual como en el caso de los balances en estado estacionario, por el contrario se obtiene una ecuación que describe el comportamiento total (dinámico y estático) de la chaqueta o camisa del reactor en términos de T_J:

$-U_G A_T (T_J - T_5) + F_1 \widehat{H}_1 - F_2 \widehat{H}_J = M_J C_{P\ J} \frac{dT_J}{dt}$

Reorganizando y usando el resultado previo del balance de masa $F_1 = F_2 = F_J$ se obtiene:

$$\frac{F_J}{M_J C_{P\ J}}(\widehat{H}_1 - \widehat{H}_J) - \frac{U_G A_T}{M_J C_{P\ J}}(T_J - T_5) = \frac{dT_J}{dt} \tag{6.10}$$

que puede simplificarse más si se reemplazan las entalpías por su definición $\widehat{H}_i = \int_{T_{Ref}}^{T_i} C_P(T)dT$ y se recuerda la condición dada arriba de un C_{PJ} aproximadamente constante para el intervalo de temperaturas típicas en la chaqueta, por lo tanto $\widehat{H}_i = \int_{T_{Ref}}^{T_i} C_P(T)dT = C_P(T_i - T_{Ref})$ y entonces:

$$\frac{F_J}{M_J}(T_1 - T_J) - \frac{U_G A_T}{M_J C_{P\ J}}(T_J - T_5) = \frac{dT_J}{dt} \tag{6.11}$$

Es importante anotar en este punto que puede usarse la ecuación 6.10 cuando se tengan variaciones apreciables del C_P del fluido térmico, mientras que la ecuación 6.11 es válida cuando el C_P cambia poco. Ambas ecuaciones son la representación total del comportamiento del fluido de la chaqueta o camisa.

SISTEMA S_{II} (Interior del Reactor):

BALANCES DE MATERIA:

Nuevamente se recuerda que en los modelos dinámicos el concepto de Base de Cálculo es innecesario y más bien se recurre a establecer las unidades que tomarán los flujos. En este caso, y por existir reacción quimica, se tomará como unidad $\frac{kgmol}{h}$. Como se vió en la Tabla de Análisis, y se evidenció

ya en los ejemplos anteriores en este capítulo, si se plantean todo los balances de materia posibles el problema queda sobre especificado. De todos modos, y con el fin de ilustrar el procedimiento en estos casos, a continuación se plantean todos los balances de materia, contando con la estequiometría dada previamente pero que se reescribe aquí con símbolos para facilitar el análisis (recuérdese porque se decidió no escribir una única ecuación química!):

$$(1) \qquad Gna + 3Alc \rightarrow 3Gdo$$

$$(2) \qquad 6Gdo + 3Anh \leftrightarrows Poli + 3H_2O$$

Balance Glicerina (Gna):

$N_3 \times x_{Gna,3} + N_4 \times x_{Gna,4} - N_5 \times x_{Gna,5} + R_{Gna,I} + R_{Gna,II} = \frac{dN_{Gna}}{dt}$

Obviamente esta ecuación se simplifica considerando las condiciones de operación del reactor semiconitinuo ($x_{Gna,3} = 0$ y $x_{Gna,4} = 0$) y la presunción de no vaporización de la Glicerina ($x_{Gna,5} = 0$). Además, recordando que por definición, la "razón" de producción de la sustancia i-ésima en la reacción j-ésima es: $R_{i,j} = \sigma_{i,j} \times r_j$, por lo tanto para la Glicerina $R_{Gna,I} = 1 \times r_I$ y $R_{Gna,II} = 0 \times r_{II}$, entonces:

(1) $\qquad - r_I = \frac{dN_{Gna}}{dt}$

Balance Alcohol (Alc):

$N_3 \times x_{Alc,3} + N_4 \times x_{Alc,4} - N_5 \times x_{Alc,5} + R_{Alc,I} + R_{Alc,II} = \frac{dN_{Alc}}{dt}$

En este caso $x_{Gna,3} = 0$, $x_{Gna,4} = 1{,}0$ (se asume alcohol puro en 4) y $x_{Gna,5} \neq 0$ es una incógnita. Además, usando la estequiometría:

(2) $\qquad N_4 - N_5 \times x_{Alc,5} - 3r_I = \frac{dN_{Alc}}{dt}$

Balance Glicérido (Gdo):

$N_3 \times x_{Gdo,3} + N_4 \times x_{Gdo,4} - N_5 \times x_{Gdo,5} + R_{Gdo,I} + R_{Gdo,II} = \frac{dN_{Gdo}}{dt}$

Las condiciones operativas indican que $x_{Gdo,3} = 0$, $x_{Gdo,4} = 0$ y por la no vaporización del Glicérido

$x_{Gdo,5} = 0$. Respecto a la utilización de la estequiometría de la reacción 2, se asume que el sentido neto de la reacción es hacia la formación de Polímero. La razón operativa para que dicha condición esté garantizada es el retiro forzoso del agua producida debido a la formación de un azeótropo agua-alcohol:

(3) $\qquad 3r_I - 6r_{II} = \frac{dN_{Gdo}}{dt}$

Balance Anhídrido (Anh):

$N_3 \times x_{Anh,3} + N_4 \times x_{Anh,4} - N_5 \times x_{Anh,5} + R_{Anh,I} + R_{Anh,II} = \frac{dN_{Anh}}{dt}$

Nuevamente las condiciones operativas y la estequiometría permiten simplificar para llegar a:

(4) $\qquad - 3r_{II} = \frac{dN_{Anh}}{dt}$

Balance Polímero ($Poli$):

$N_3 \times x_{Poli,3} + N_4 \times x_{Poli,4} - N_5 \times x_{Poli,5} + R_{Poli,I} + R_{Poli,II} = \frac{dN_{Poli}}{dt}$

La ecuación simplificada, bajo consideraciones similares a las previamente usadas, queda:

(5) $r_{II} = \frac{dN_{Poli}}{dt}$

Balance Agua:

$N_3 \times x_{H_2O,3} + N_4 \times x_{H_2O,4} - N_5 \times x_{H_2O,5} + R_{H_2O,I} + R_{H_2O,II} = \frac{dN_{H_2O}}{dt}$

Simplificando con las condiciones de operación, que en este caso contemplan evaporación del agua, se llega a:

(6) $-N_5 \times x_{H_2O,5} + 3r_{II} = \frac{dN_{H_2O}}{dt}$

Y como balance final de los siete posibles se tomará el total, puesto que el balance de Nitrógeno es trivial si se asume que la retención de N_2 en la masa que permanece en el reactor es despreciable $\frac{dN_{Nitr}}{dt} = 0$:

Balance Total Molar (¿Se puede realizar?):

$N_3 + N_4 - N_5 - r_I - r_{II} = \frac{dN_{Totales}}{dt}$??

Nótese cómo este balance, aunque puede plantearse, adolece de un problema de consistencia debido al carácter NO conservativo de las moles (entran por 3 y 4, salen por 5, pero ¿Desaparecen por r_I y r_{II}?). Por lo tanto el balance total debe plantearse en unidades Másicas, donde ya los términos de reacción no aparecen:

(7) $N_3 \times MM_3 + N_4 \times MM_4 - N_5 \times MM_5 = \frac{dM_{Total}}{dt}$

En esta ecuación las Masas Moleculares MM_i están asociadas con la sustancia de cada corriente. Por lo tanto $MM_3 = MM_{Nitr}$ y $MM_4 = MM_{Alc}$, en tanto que MM_5 puede calcularse como las contribuciones de las MM_i de los compuestos que viajan por 5, ponderados por sus fracciones molares y no por sus fracciones másicas, para mantener consistencia de unidades:

$$MM_5[\frac{kg}{kgmol}] = MM_{Nitr}[\frac{kgNitr}{kgmolNitr}] \times x_{Nitr,5}[\frac{kgmolNitr}{kgmolTot}] +$$
$$MM_{Alc}[\frac{kgAlc}{kgmolAlc}] \times x_{Alc,5}[\frac{kgmolAlc}{kgmolTot}] + MM_{Nitr}[\frac{kgH_2O}{kgmolH_2O}] \times x_{H_2O,5}[\frac{kgmolH_2O}{kgmolTot}]$$

Algo interesante de la ecuación (7) es que dicho balance tambien puede hacerse usando las ecuaciones anteriores tomando su parte diferencial:

$\frac{dN_{Gna}}{dt} + \frac{dN_{Alc}}{dt} + \frac{dN_{Gdo}}{dt} + \frac{dN_{Anh}}{dt} + \frac{dN_{Poli}}{dt} + \frac{dN_{H_2O}}{dt} = \frac{dN_{Total}}{dt}$

y en este caso el balance en unidades molares es conservativo, pero atención, es un balance de los cambios molares más no de las cantidades totales en moles. Obviamente puede llevarse a unidades másicas usando las masas moleculares de cada compuesto para convertir los cambios molares en cambios másicos. Se deja al lector dicha comprobación. Vale la pena un comentario final sobre esta ecuación con relación a la variable que en teoría de control se acostumbra para el "inventario": el nivel. En este caso, la masa total será: $M_{Total} = \rho \times V$. Para un tanque cilíndrico $V = A_{Fondo} \times L$. Si se asume densidad aproximadamente constante de la masa en el reactor, se llega a:$\frac{dM_{Total}}{dt} = \rho \times A_{Fondo} \frac{dL}{dt}$. Lo que reemplazado en la ecuación de balance, entrega una ecuación que representa el comportamiento del nivel en el reactor:

$\frac{1}{\rho \times A_{Fondo}}(N_3 \times MM_3 + N_4 \times MM_4 - N_5 \times MM_5) = \frac{dL}{dt}$

que con la consideración de que $F_i = N_i \times MM_i$ se convierte en la ecuación de balance másico en términos del nivel:

(7) $\frac{1}{\rho\times A_{Fondo}}(F_3 + F_4 - F_5) = \frac{dL}{dt}$

Al analizar este sistema de siete ecuaciones se ve que las incógnitas son cinco: r_I, N_5, $x_{Alc,5}$, r_{II} y $x_{H_2O,5}$, mientras que se tienen 7 ecuaciones. Una revisión detallada muestra que la Tabla de Análisis debe adicionarse con las componentes dinámicas de la acumulación (desacumulación) de cada compuesto puesto que como se ve de las ecuaciones anteriores todo los $\frac{dN_i}{dt}$ son incógnitas. Por lo tanto, las incógnitas son 12: r_I, N_5, $x_{Alc,5}$, r_{II}, $x_{H_2O,5}$, $\frac{dN_{Gna}}{dt}$, $\frac{dN_{Alc}}{dt}$, $\frac{dN_{Gdo}}{dt}$, $\frac{dN_{Anh}}{dt}$, $\frac{dN_{Poli}}{dt}$, $\frac{dN_{H_2O}}{dt}$ y $\frac{dL}{dt}$. Esto torna el problema insoluble, por lo que deben buscarse cinco ecuaciones mas. Lo típico en modelamiento es buscar ecuaciones que permitan calcular las cinéticas de las reacciones químicas r_I y r_{II}. En este caso, puede tomarse para la primera reacción (alcohólisis) un comportamiento de primer orden descrito por la ley de Arrhenius, que aunque no es explicativa de lo que ocurre en realidad, sirve para fines de predicción del comportamiento:

$$r_I = \frac{dN_{RL,I}}{dt} = k_{0,I} \times C_{RL,I}[\frac{kgmolRL}{L\ Mezcla}] \times e^{-\frac{Ea,I}{R\times T_5}}$$

considerando que el Reactivo Límite (RL) de la reacción I es la Glicerina:

(8) $r_I = k_{0,I} \times C_{Gna}[\frac{kgmolGna}{L\ Mezcla}] \times e^{-\frac{Ea,I}{R\times T_5}}$

T_5 será una variable de entrada, tomada del balance de energía, lo que indica el acoplamiento de los dos balances (masa y energía).

Del mismo modo, asumiendo que la concentración de agua en la masa reactiva es despreciable, se llega a que la reacción 2 es siempre en el sentido de la formación de Polímero (reacción directa). Esto implica que:

(9) $N_5 \times x_{H_2O,5} = 3r_{II}$

y nos permite pensar en una formulación también de primer orden según la ley de Arrhenius para esta reacción, con el mismo comentario sobre su caracter predictivo más no explicativo, lo que da:

$$r_{II} = \frac{dN_{RL,II}}{dt} = k_{0,II} \times C_{RL,II}[\frac{kgmolRL}{L\ Mezcla}] \times e^{-\frac{Ea,II}{R\times T_5}}$$

considerando que el Reactivo Límite (RL) de la reacción 2 es el Glicérido:

(10) $r_{II} = k_{0,II} \times C_{Gdo}[\frac{kgmolGdo}{L\ Mezcla}] \times e^{-\frac{Ea,II}{R\times T_5}}$

Debe prestarse atención a cualquier intento de utilizar la igualdad $r_{II} = \frac{dN_{RL,II}}{dt}$, puesto que el Glicérido está apareciendo por reacción química de acuerdo con 1, pero desaparece de acuerdo con 2. En consecuencia no es cierta la igualdad mencionada: $r_{II} = \frac{dN_{Gdo}}{dt}$, que además entra en contradicción con la ecuación de balance de Glicérido (3).

Con relación a la vaporización de alcohol, resulta ser una función compleja de: la concentración de alcohol en la masa, la temperatura de la masa, la viscosidad, la tensión superficial y el flujo de Nitrógeno (efecto de arrastre por burbujeo). Aquí por simplicidad se considerará sólo el efecto de arrastre:

(11) $N_5 \times x_{Alc,5} = K_{vap,Alc} \times N_3$

Finalmente, se puede hacer uso de la ecuación de balance del Nitrógeno (recordando que no se

acumula en la masa reactiva) para obtener una ecuación adicional, puesto que finalmente la ecuación de balance total se convirtió en una ecuación dinámica de una variable no contemplada en los balances: el Nivel.

$N_3 = N_5 \times x_{Nitr,5}$

que debe simplificarse usando $\sum x_{i,j} = 1$ para no introducir $x_{Nitr,5}$ como otra incógnita:

$N_3 = N_5 \times (1 - x_{Alc,5} - x_{H_2O,5}) \Rightarrow$

(12) $N_3 = N_5 - N_5 \times x_{Alc,5} - N_5 \times x_{H_2O,5}$

Con estas ecuaciones es posible solucionar el balance de materia en el reactor, recordando que se persigue un modelo dinámico, que no es una única ecuación sino el siguiente grupo de ecuaciones:

(1) $-r_I = \frac{dN_{Gna}}{dt}$

(2) $\frac{F_4}{MM_4} - N_5 \times x_{Alc,5} - 3r_I = \frac{dN_{Alc}}{dt}$

(nótese el cambio de $N_4 = \frac{F_4}{MM_4}$):

(3) $3r_I - 6r_{II} = \frac{dN_{Gdo}}{dt}$

(4) $-3r_{II} = \frac{dN_{Anh}}{dt}$

(5) $r_{II} = \frac{dN_{Poli}}{dt}$

(6) $-N_5 \times x_{H_2O,5} + 3r_{II} = \frac{dN_{H_2O}}{dt}$

(7) $\frac{1}{\rho \times A_{Fondo}}(F_3 + F_4 - N_5 \times MM_5) = \frac{dL}{dt}$

(8) $r_I = k_{0,I} \times C_{Gna} \times e^{-\frac{Ea,I}{R \times T_5}}$

(9) $N_5 \times x_{H_2O,5} = 3r_{II}$

(10) $r_{II} = k_{0,II} \times C_{Gdo} \times e^{-\frac{Ea,II}{R \times T_5}}$

(11) $N_5 \times x_{Alc,5} = K_{vap,Alc} \times T_5 \times N_3$

(12) $N_3 = N_5 - N_5 \times x_{Alc,5} - N_5 \times x_{H_2O,5}$

El orden de solución del modelo, utilizando un método numérico por discretización (solución paso a paso) como Euler o Runge-Kutta, es el siguiente:

Reemplazando (9) en (6) se encuentra que $\frac{dN_{H_2O}}{dt} = 0$, lo que resulta coherente con el supuesto de que toda el agua que se produce por reacción se vaporiza inmediatamente. Ahora, contando con el valor de la temperatura de la masa en el instante actual, $T_5(k)$, se resuelve la ecuación (8) tomando el valor de concentración actual de Glicerina en unidades molares $C_{Gna}(k)$, así se obtiene la velocidad de la reacción I en el instante actual $r_I(k)$. Del mismo modo se resuelve (10) usando $T_5(k)$ y $C_{Gna}(k)$ para hallar $r_{II}(k)$. Con $r_I(k)$ se pueden resolver (1) y con $r_I(k)$ y $r_{II}(k)$ se pueden resolver (3), (4) y (5). Con el dato F_4, con $r_I(k)$ y resolviendo (11) con $T_5(k)$ y N_3, se puede resolver (2) usando (11). Finalmente, se soluciona (12) usando (9) y (11), para hallar $N_5(k)$ y con este valor se soluciona (7), quedando así completo el panorama de todos los valores en el instante k-ésimo de todas las variables del balance de masa.

BALANCE DE ENERGÍA:

General:

(13) $\frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} - \Delta\overline{H}_{R,I} \times r_I - \Delta\overline{H}_{R,II} \times r_{II} + N_3\overline{H}_3 + N_4\overline{H}_4 - N_5\overline{H}_5 = \frac{dE_{Total}}{dt}$

Otras ecuaciones: (14) $\frac{dW}{dt} = 0$

(15) $\frac{dQ}{dt} = U_G \times A_T \times (T_J - T_5)$

Contando con las ecuaciones (14) y (15), con la información previa sobre las cinéticas r_I y r_{II} dadas en el balance de masa previo y utilizando la equivalencia de la Energía Total dada previamente $E_{Total} = M_{Total} \times C_P \times T_5$ con C_P constante, la ecuación general de balance de energía se convierte en:

$$U_G A_T(T_J - T_5) - \Delta\overline{H}_{R,I} \times k_{0,I} \times C_{Gna} \times e^{-\frac{Ea,I}{R\times T_5}} - \Delta\overline{H}_{R,II} \times k_{0,II} \times C_{Gdo} \times e^{-\frac{Ea,II}{R\times T_5}}$$
$$+N_3\overline{H}_3 + N_4\overline{H}_4 - N_5\overline{H}_5 = C_P[M_{Total}\frac{dT_5}{dt} + T_5\frac{dM_{Total}}{dt}]$$

Ahora, recordando las consideraciones hechas para la deducción de la ecuación (7) es posible hacer $M_{Total} = \rho A_{Fondo} L$ y $\frac{dM_{Total}}{dt} = \rho A_{Fondo}\frac{dL}{dt}$ con lo cual se llega a:

$$U_G A_T(T_J - T_5) - \Delta\overline{H}_{R,I} k_{0,I} C_{Gna} e^{-\frac{Ea,I}{R\times T_5}} - \Delta\overline{H}_{R,II} k_{0,II} C_{Gdo} e^{-\frac{Ea,II}{R\times T_5}}$$
$$+N_3\overline{H}_3 + N_4\overline{H}_4 - N_5\overline{H}_5 = C_P\rho A_{Fondo} L\frac{dT_5}{dt} + T_5 C_P\rho A_{Fondo}\frac{dL}{dt}$$

Finalmente, aunque es recomendable un cálculo estricto de los calores de reacción usando datos de calores estandar de formación y combustión, en este ejemplo se asumirán constantes dichos calores de reacción para no aumentar demasiado el tamaño del modelo. La ecuación final de balance de energía, organizando términos es:

$$\frac{1}{C_P\rho A_{Fondo} L}[U_G A_T(T_J - T_5) - \Delta\overline{H}_{R,I} k_{0,I} C_{Gna} e^{-\frac{Ea,I}{R\times T_5}} - \Delta\overline{H}_{R,II} k_{0,II} C_{Gdo} e^{-\frac{Ea,II}{R\times T_5}}$$
$$+N_3\overline{H}_3 + N_4\overline{H}_4 - N_5\overline{H}_5 - T_5 C_P\rho A_{Fondo}\frac{dL}{dt}] = \frac{dT_5}{dt}$$

Nótese la presencia del diferencial de Nivel $\frac{dL}{dt}$ que refuerza el carácter acoplado de los dos balances.

A continuación, y sólo a manera de ilustración, se muestran varias figuras que representan el comportamiento del modelo hallado. La simulación se realizó usando Matlab. Todo el desarrollo detallado del simulador puede verse en el Trabajo Dirigido de Grado [Angel y Yepes, 2004]. Una presentación más resumida sobre el desarrollo del modelo y su aplicación en control de procesos se presenta en [Angel et al., 2004].

En la Figura 6.5 se muestra el comportamiento sin controlador de la Temperatura de la masa en el reactor desde el inicio del lote (batch). En cambio, en la Figura 6.6 se presentan en trazo continuo la trayectoria deseada de temperatura de la masa en el reactor y en trazo punteado la trayectoria lograda con un controlador manipulando el flujo de aceite térmico a la chaqueta del reactor. La Temperatura de la masa es la variable que típicamente se utiliza para seguir la evolución del producto a nivel industrial. En las figuras se han utilizado valores de temperatura de polimerización arbitrarios, así como tiempos de polimerización supuestos para el modelo, esto con el fin de preservar la confidencialidad industrial dentro del Trabajo de Grado referenciado. En la Figura 6.7 se presenta la evolución de la concentración de Polímero en el lote, que no se mide industrialmente de modo continuo. Aunque el modelo entrega muchos más gráficos (por ejemplo

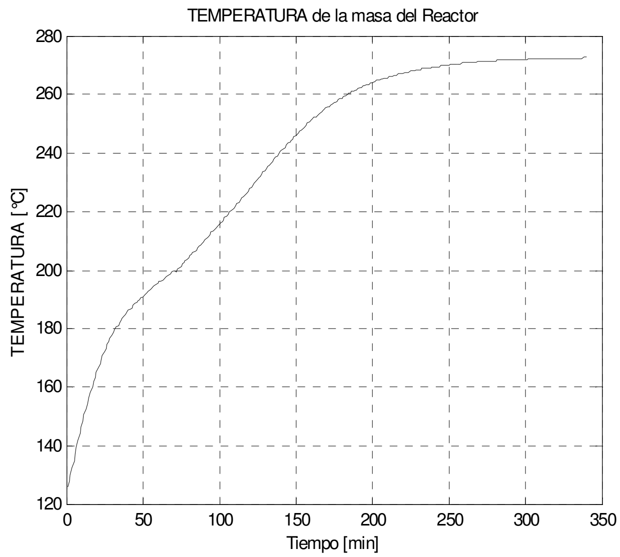


Figura 6.5: Respuesta de la Temperatura del Reactor.

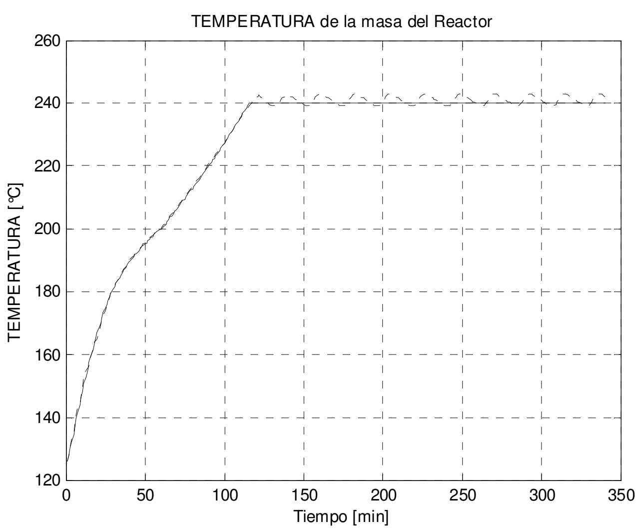


Figura 6.6: Comportamiento deseado y real de la Temperatura en el polimerizador.

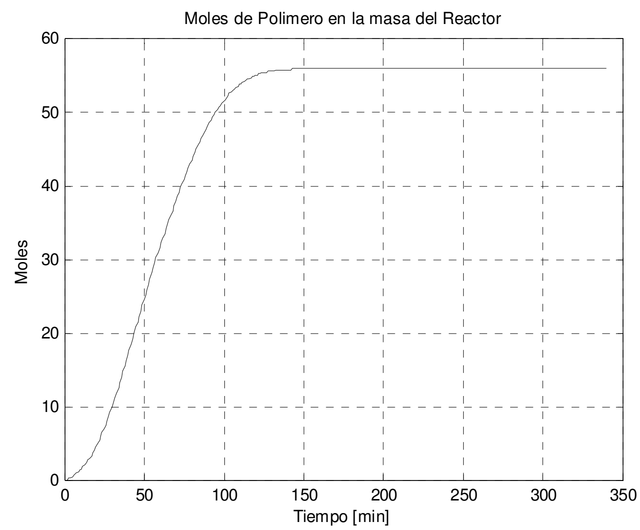


Figura 6.7: Evolución de la concentraci ón de polimero.

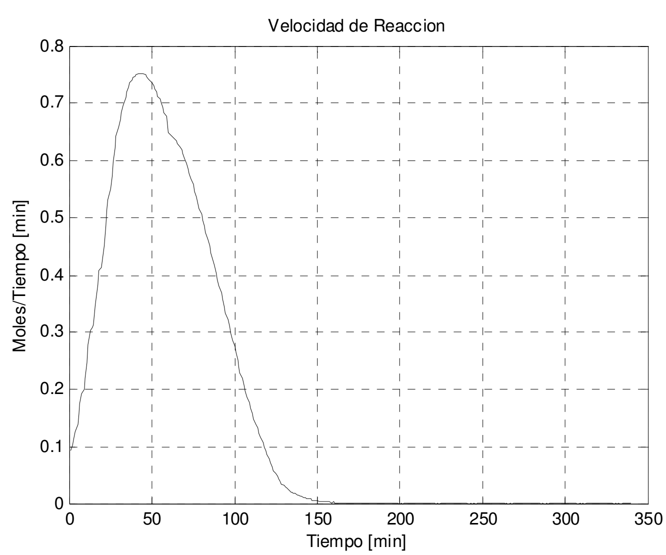


Figura 6.8: Velocidad de reacción en el polimerizador.

las concentraciones de todas las sustancias involucradas), la Figura 6.8 es la última que se presenta aquí, para ilustrar una variable que en la realidad no se puede medir en línea: la velocidad de la reacción, la cual se ve gracias a la simulación del modelo.

6.4. Un Comentario Sobre la Obtención de Otros Modelos Dinámicos de Procesos

En este punto debe mencionarse que existen otras estructuras de representación de conocimiento (diferente a la fenomenológica: ecuaciones diferenciales), que permiten construir modelos dinámicos de procesos. Sin pretender una descripción exahustiva, pueden mencionarse las familias de estructuras relacionadas a continuación. Se invita al lector interesado a consultar textos especializados en el tema de modelamiento e identificación de sistemas dinámicos [Ljung, 1987; Lewis, 1994; Bequette, 1998; Hangos and Cameron, 2001].

6.4.1. Modelos con algún tipo de Regresión

Modelos matemáticos de caracter Auto-Regresivo (AR), Auto-Regresivo con entradas eXógenas (ARX), Auto-Regresivo con media (average) Móvil y entradas eXógenas (ARMAX) y modelos de respuesta impulsiva (FIR por sus siglas en Inglés de Finite Impulsive Response). La mayoría de estas estructuras pueden también formularse de manera no lineal, con lo cual se les debe anteponer la letra N antes del nombre para indicar su nuevo caracter no lineal: por ejemplo NARX o NARMAX. El caracter dinámico se logra de expresar tales modelos como ecuaciones en diferencias: $y(k+1) = y(k) + ...$

6.4.2. Modelos polinomiales

Modelos matemáticos de caracter polinomial multivariable. Tienen como estructura principal un polinomio de las variables de entrada, por medio del cual se establece la relación entre salida y entrada. Como en el caso anterior, para ganar su caracter dinámico, debe expresarse como una ecuación en diferencias. Pueden ser lineales o no lineales.

6.4.3. Modelos matemáticos tipo red

Incluso antes de que apareciera el apogeo de las herramientas de Inteligencia Artificial (IA) a principios de la decada de los 80 del siglo XX, ya exisitían trabajos con redes de elementos matemáticos (nodos). La aparición de las Redes Neuronales Artificiales sólo motivó una mirada más amplia al trabajo previo sobre redes en general. Es precisamente sobre dicho concepto global de red de elementos matemáticos sobre lo que se soportan este tipo de estructuras de representación de conocimiento. Dos ejemplos clásicos ya son las Redes de Petri y las Redes Neuronales Artificiales. El caracter dinámico o estático de un modelo construido con tales herramientas lo brinda la clase de red que se utilice.

6.4.4. Modelos simbólicos

Este grupo de herramientas de representación resurgió luego de los trabajos en teoría de la información y en lógicas multivaluadas realizados a mediados del siglo XX. Aunque no fue en esa época que se lanzaron las propuestas iniciales de estructuras, si fue durante ese periodo que se publicaron trabajos que dotaban a tal herramienta de un tratamiento matemático coherente y bastante completo. Dentro de los modelos simbólicos pueden mencionarse las Redes y Árboles Semánticos, los Grafos Dirigidos, los Sistemas Expertos y finalmente los Sistemas de Inferencia Borrosa (Fuzzy Inference Systems) que han venido a convertirse en una herramienta fundamental para el modelamiento de sistemas complejos.

Capítulo 7

Anexos

7.1. Anexo A. Cálculo del Calor Latente desde datos de Cp

En el ejemplo 4.2 del texto de Balances de Materia y Energía (Alvarez, 2011), se pide al lector que muestre un camino para usar las ecuaciones de C_P en función de la temperatura para las dos fases, cuando se quiere calcular un calor latente. En el ejemplo mencionado se pide usar las ecuaciones de $C_P = f(T)$ para Benceno líquido y para Benceno como vapor tomadas de la base de datos del simulador Flowtran, reportado en Reklaitis y Scheneider (1986). Lo primero es aclarar que resulta imponsible cálcular los calores latentes de cambio de fase usando sólo datos de C_P para las dos fases involucradas. Veamos a continuación como esto resulta evidente en el mencionado ejemplo del texto de Balances:

Para Benceno líquido:

$$C_P(T) = -7{,}27329 + 7{,}70541 * 10^{-1} * T - 1{,}64818 * 10^{-3} * T^2 + 1{,}89794 * 10^{-6} * T^3$$

Para Benceno vapor:

$$\begin{aligned} C_P(T) &= 1{,}85868 * 10^1 - 1{,}17439 * 10^{-2} * T + 1{,}27514 * 10^{-3} * T^2 \\ &\quad -2{,}07984 * 10^{-6} * T^3 + 1{,}05329 * 10^{-9} * T^4 \end{aligned}$$

Si se procediera de manera directa considerando: $\lambda_{Cond}(T) = \widehat{H}_{Vapor}(T) - \widehat{H}_{Líquido}(T)$, puesto que las entalpías se pueden calcular integrando el $\widehat{C_P}(T)$ entre una temperatura de referencia (tomemos $T = 25°C$) y la temperatura actual (se tomará desd el ejemplo $T = 110hC$): $\lambda_{Cond}(T) = \int_{T_{\mathrm{Ref}}}^{T} \widehat{C_P}_{Vapor}(T)dT - \int_{T_{\mathrm{Ref}}}^{T} \widehat{C_P}_{Líquido}(T)dT$, se llegaría a un resultado erróneo e incluso ilógico:

$$\widehat{H}_{Vapor}(T) = \int_{(25+273)K}^{(110+273)K} \widehat{C_P}_{Vapor}(T)dT = 272{,}44 \frac{J}{gmol}$$

$$\widehat{H}_{Líquido}(T) = \int_{(25+273)K}^{(110+273)K} \widehat{C_P}_{Líquido}(T)dT = 6436{,}41 \frac{J}{gmol}$$

Como se ve, es imposible que la entalpía del vapor sea menor que la del líquido, como se aprecia en estre primer resultado. Esto lleva a reflexionar sobre el uso de la fórmulación: $\int_{T_{\mathrm{Ref}}}^{T} \widehat{C_P}_{Fase_i}(T)dT$,

recordando que tal formulación es para $\Delta\widehat{H}$ y no necesariamente para $\widehat{H}$. Para que pueda ser una tabla de entalpía se debe indicar a la T_{Ref} como la temperatura a la que se considera la sustncia en esa fase tiene entalpía cero. Eso nos lleva a pensar que de usar tales formulaciones como $\widehat{H}$ y no como $\Delta\widehat{H}$, deberíamos en algún punto (por ejemplo a la T_{Ref}) cuantificar la energía que gana el vapor al cambiar de fase. Si no se hace, resulta absurdo pensar que a la misma T_{Ref} ambas fases tiene entalpía cero. Por lo tanto, la formulación final útil para hacer el cálculo es:

$$\lambda_{Cond}(T) = \int_{T_{\mathrm{Ref}}}^{T} \widehat{C_P}_{Vapor}(T)dT + \lambda_{Cond}(T_{\mathrm{Ref}}) - \int_{T_{\mathrm{Ref}}}^{T} \widehat{C_P}_{Líquido}(T)dT$$

con la cual ya es posible utilizar la expresión base: para calcular el calor latente de condensación $\lambda_{Cond}(T)$ a cualquier temperatura, puesto que el $C_P(T)$ ya tiene la actualización de esa propiedad para cada fase.

Retornando al ejemplo que nos ocupa, si desde el Manual del Ingeniero Químico (Perry, 1963) se toma de la Figura 3-9 para el Benceno con $T_C = 289°C$, los siguientes dos valores:

Para $T = 25°C$:

$$\lambda_{Vap}(25°C) = 103\frac{Cal}{g} * 4{,}18690\frac{J}{Cal} = 431{,}25\frac{J}{g} * 78{,}11\frac{g}{gmol} = 33684{,}99\frac{J}{gmol}$$

Para $T = 110°C$:

$$\lambda_{Vap}(110°C) = 91\frac{Cal}{g} * 4{,}18690\frac{J}{Cal} = 373{,}63\frac{J}{g} * 78{,}11\frac{g}{gmol} = 29106{,}45\frac{J}{gmol}$$

es posible construir una tabla de entalpías para el benceno, empezando por ejemplo a $25°C$, con lo cual la entalpía del líquido será cero, mientras que la del vapor será $\lambda_{Vap}(25°C) = 34339{,}07\frac{J}{gmol}$. En adelante, cada valor de entalpía de las dos fase se calcula con las formulaciones:

$$\widehat{H}_{Vapor}(T) = \widehat{H}_{Vapor}(25°C) + \int_{(25+273)K}^{T\ K} \widehat{C_P}_{Vapor}(T)dT$$

$$\widehat{H}_{Líquido}(T) = \widehat{H}_{Líquido}(25°C) + \int_{(25+273)K}^{T\ K} \widehat{C_P}_{Líquido}(T)dT$$

Un tabla como tal se puede construir desde Excel para el Benceno y para cualquier otra sustancia, usando las cartas de los polinomios para $C_P(T)$ de Flowtran (Monsanto) referenciadas en (Riklaitis and Schneider, 1986) y la gráfica de Calores Latentes de Vaporación λ_{Vap} de la Figura 3-9 de la mencionada versión del Manual del Ingeniero Químico (Perry, 1963). Veamos el resultado para una construcción como la mencionada:

TEMPERATURA Grados Cent.	H Líquido J/mol	Lamda Vap. J/mol	Hvapor J/mol
25	0.00	33684.99	33684.99
30	634.94	33462.05	34097.00
35	1277.25	33239.38	34516.63
40	1926.94	33016.95	34943.89
45	2584.05	32794.71	35378.76
50	3248.61	32572.61	35821.22
55	3920.67	32350.59	36271.26
60	4600.28	32128.57	36728.85
65	5287.50	31906.47	37193.97
70	5982.40	31684.19	37666.59
75	6685.04	31461.65	38146.68
80	7395.50	31238.71	38634.21
85	8113.88	31015.27	39129.16
90	8840.27	30791.19	39631.47
95	9574.77	30566.34	40141.11
100	10317.49	30340.56	40658.05
105	11068.54	30113.70	41182.23
110	11828.04	29885.58	41713.62
115	12596.14	29656.04	42252.18
120	13372.95	29424.89	42797.84
125	14158.63	29191.93	43350.56

Resultados.

Nótese que para 110°C, el valor predicho desde la Tabla para el $\lambda_{Vap}(110°C) = 29885{,}58\frac{J}{mol}$, mientras que el leído de la Figura de Perry es $\lambda_{Vap}(110°C) = 29106{,}45\frac{J}{mol}$, lo que representa un error del 2,68 %, error aceptable en cálculos de ingeniería.

7.2. Anexo B. Balances en estado no estacionario y modelos dinámicos de proceso

7.2.1. Generalidades

Hasta este punto se han planteado y resuelto Balances de Materia y Energía en Estado Estacionario (BME_EE), obteniendo como información valiosa los valores de los flujos másicos o molares y energéticos, así como las concentraciones y temperaturas de todas las corrientes involucradas en el proceso, incluso con la adición de una corriente "fantasma"(la razón de producción R), que permite dar cuenta de la aparición o desaparición de un tipo específico de sustancia. Sin embargo, el resultado obtenido hasta ahora sólo entrega la condición de operación de EE del proceso. Desde esa información que brindan los BME_EE no es posible predecir como se comportará el proceso cuando aparezca alguna condición que lo perturbe y lo mueva de su punto de operación estacionario. Es obvio que un proceso bien diseñado tiene un sistema de control suficientemente robusto como para soportar tales perturbaciones (cambios en la materia prima o en la calidad de la energía adicionada/retirada del proceso), retornando a su EE mediante las acciones del sistema de control. Pero, los BME_EE no permiten ver la evolución temporal del proceso respondiendo a perturbaciones. Es aquí donde se require de un Modelo Dinámico de Proceso (MDP) que permita ver tal evolución, de modo que se puedan diseñar componentes del proceso y hasta procedimientos operativos para obtener la respuesta dinámica deseado del proceso.

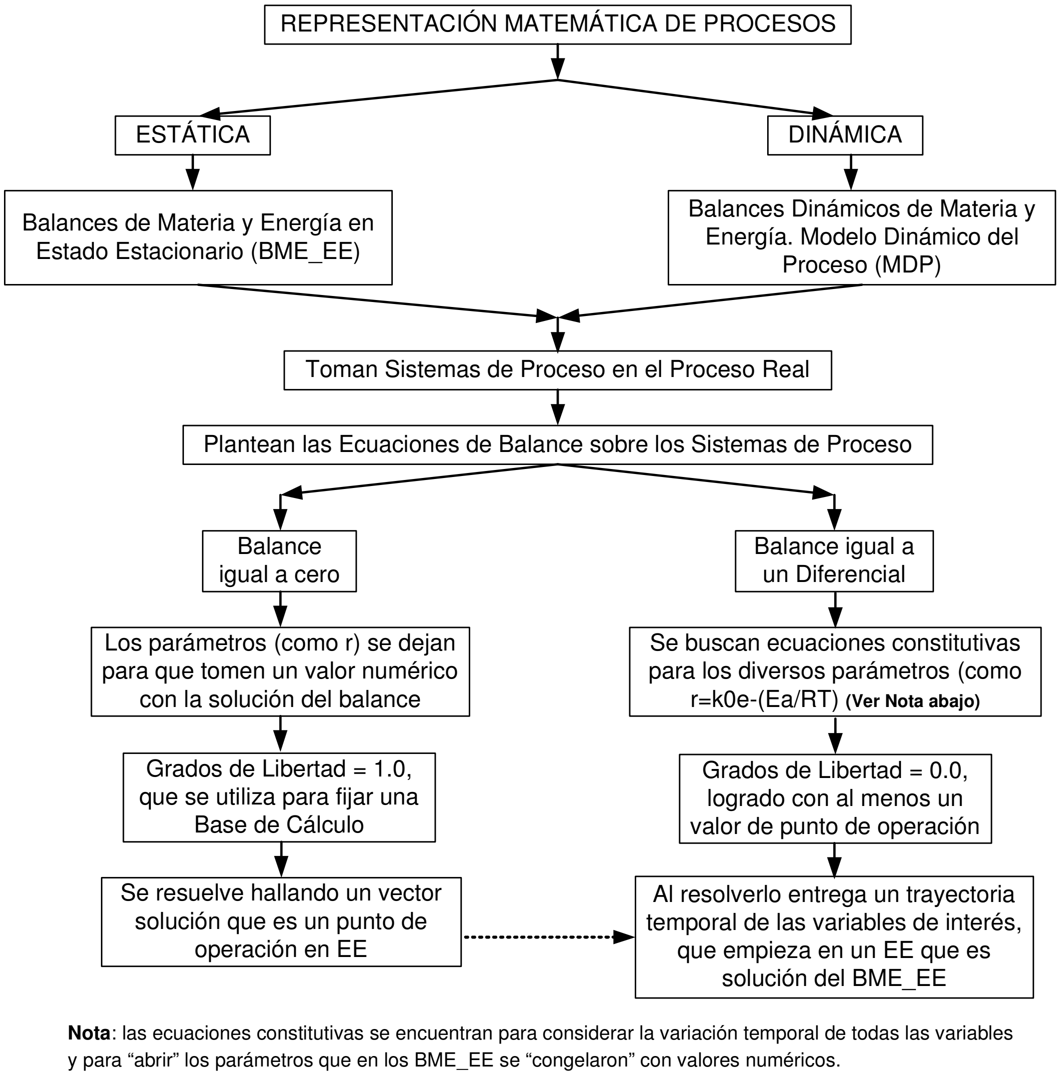


Figura 7.1:

El siguiente mapa ilustra como los BME_EE y los MDP compartes sus mismos origenes: las ecuaciones de balance planteadas sobre uno o mas sistemas de proceso tomados desde el proceso mismo. Hay, sin embargo, dos diferencias sustanciales entre los dos sistemas matemático. *i*) Mientras el sistema matemático que representa los BME_EE en algebraico, el sistema matemático que respresenta los MDP es algebraico-diferencial, es decir, además de tener al menos una Ecuación Algebraica (EA), contiene también al menos una Ecuación Diferencial (ED). Es justamente la ED la que le confiere su característica de variable con el tiempo al MDP. *ii*) El concepto de Grados de Libertad (GL) se maneja de forma diferente, puesto que mientras en los BME_EE se toma soluble con Base de Cálculo (BC) cuando hay un (1) grado de libertad, el MDP se considera soluble cuando los GL son cero (0) asumiendo como BC un valor real del proceso en la condición para la cual se quiere ver su evolución temporal.

En el anterior Mapa se aprecia que el procedimiento para obtener los BME_EE y el MDP son similares, puesto que ambos se valen de los balances para construir la estructura matemática de la

representación que quieren. No obstante esta gran similitud, la diferencia fundamental entre los dos procedimientos es que mientras en los BME_EE se asume el EE y por lo tanto todas las ecuaciones de balance se igualan a cero (0), en el MDP dichas ecuaciones se igualan al diferencial real que ya no se asume cero, sino que se deja cambiar de acuerdo a las interacciones de la materia y la energía. Esos diferenciales son generalmente:

1. Un diferencial de masa total ($\frac{dM}{dt}$) contenida en el sistema de proceso, que conduce tras su desarrollo a un ($\frac{dL}{dt}$) si el sistema contiene mayoritariamente líquidos o conduce tras su desarrollo a un ($\frac{dP}{dt}$) si el sistema contiene mayoritariamente gas o vapor. Se evidencia que este diferencial siempre da cuenta de la acumulación de materia en el sistema, que para el caso de líquidos o sólidos (debido a que no son compresibles) implica un cambio en el nivel del contenedor (tanque), mientras que para gases o vapores implica un cambio de presión que es fiel reflejo del aumento en la cantidad de masa en un contenedor de volumen constante ($PV = nRT$).

2. Un diferencial de masa por componente ($\frac{dM_i}{dt}$) contenida en el sistema de proceso, que al desarrollarlo conduce a un diferencial de concentración del componente i en cualquier formato: fracción másica ($\frac{kg_i}{kg_{Total}}$), fracción molar ($\frac{gmol_i}{gmol_{Total}}$), concentración volumétrica másica ($\frac{kg_i}{m^3{}_{Totales_Mezcla}}$) o concentración volumétrica molar ($\frac{gmol_i}{m^3{}_{Totales_Mezcla}}$).

3. Un diferencial de energía total ($\frac{dE}{dt}$) contenida en el sistema de proceso, que normalmente conduce tras su desarrollo a un ($\frac{dT}{dt}$) puesto que la energía total es $E = U + E_P + E_K$, y generalmente en proceso los efectos de energía potencial y cinética son despreciables comparados con los efectos térmicos asociado con U. Además, la energía interna se puede expresar como $U = M * C_V * T$ y de ahí obtener el diferencial de temperatura buscado.

Con todo esto en mente, a continuación se presenta un procedimiento para obtener Modelos Dinámicos de Proceso del tipo Modelos Semifísicos de Base Fenomenológica (ver anexo abajo) para un proceso.

7.2.2. Un Procedimiento Sugerido

Como caso de estudio para ilustrar el Procedimiento de Modelado, se obtendrá paso a paso el modelo de un Reactor Continuo de Tanque Agitado (CSTR). Dicho proceso es un Problema de Referencia (Bechmark en inglés) consolidado en la literatura del área de la Ingenieria de Procesos. En este problema de referencia se combinan las dificultades propias de la hidrodinámica de un tanque agitado con flujo continuo (materia entrando y saliendo), con las dificultades inherentes a una reacción química no isotérmica (con liberación o consumo de calor). Tal riqueza dinámica del CSTR lo hace un proceso ideal para la prueba de metodologías de modelado de procesos. Obtener un Modelos Semifísicos de Base Fenomenológica (MSBF) para un equipo o proceso completo requiere el seguimiento de una metodologia de diez pasos. Esta metodología se aplica aquí para el caso de estudio.

Paso 1. *Elaborar una descripción verbal y un diagrama de flujo de proceso del problema, que se complementen.*

Se está produciendo propilénglicol en un reactor tipo tanque agitado operando en continuo (CSTR por sus siglas en inglés). El tanque es cilíndrico con volumen medido desde el punto de descarga,

que no está en el fondo del tanque. El intercambio de calor se realiza a través de una chaqueta de enfriamiento. El CSTR es un cilíndro vertical diseñado con una relación de 2 : 1 altura a diámetro. El área de transferencia de calor queda totalmente cubierta cuando la masa reactiva ocupa el 75 % del volumen total. El propilénglicol se produce por la hidrólisis del óxido de propileno con ácido sulfúrico como catalizador, todo en solución acuosa, lo que hace que el agua esté en exceso y la reacción pueda modelarse como de primer orden respecto a la concentración del óxido de propileno. En adelante se asume la reacción irreversible $A \longrightarrow B$, siendo A el óxido de propileno y B el propilénglicol. La velocidad de reacción se puede expresar por la ley de Arrehnius, con los parámetros cinéticos hallados en (Bequette, 2002). El reactor normalmente se opera al 85 % de su volumen de diseño. La temperatura nominal de operación es $101,1^oF$, logrando una conversión cercana al 50 %.

Paso 2. *Fijar un Nivel de Detalle para el Modelo de acuerdo con su uso.* El modelo que se obtendrá será de parámetros concentrados, de modo que pueda responder a la siguiente pregunta: ¿Cómo cambia el estado del proceso (L, C_A, T, y T_j)con respecto al tiempo en función de las entradas del proceso, los parámetros internos propios del sistema y las condiciones iniciales?.

Paso 2A. *Formular una hipótesis de modelado.* Este paso consiste en la escritura, de manera breve pero completa, de una hipótesis sobre como opera el proceso que se modela. El papel fundamental de la hipótesis de modelado es proveer supuestos de operación adecuados para una explicación aproximada de lo que pasa en el proceso. Tal hipótesis, además, pone a disposición del modelador todo el cuerpo conceptual asociado con los fenómenos que se suponen ocurren. Para el caso del CSTR, tal hipótesis puede ser como sigue: la mezcla de reactivos de entrada y la mezcla reactiva que ya está en el reactor es perfecta, por lo que se puede considerar que la concentración de salida es igual a la concentración de cualquier punto al interior del tanque. A esto se le conoce como hipótesis de mezclado perfecto. En la chaqueta también se considera mezclado perfecto del fluido de servicio. La reacción química se asume ocurre por un mecanismo simple de primer orden respecto de uno de los reactivos, siguiendo el modelo de Arrhenius.

Paso 3. *Definir tantos SdeP sobre el Proceso que se modelará como los exija el Nivel de Detalle previamente establecido. Luego, representar la relación de todos los SdeP en un Diagrama de Bloques (DB).* Este paso se desarrolla mejor si se realiza un Diagrama de Flujo en Bloques (DB) que contenga los SdeP delimitados. Sobre ese DB quedan rotulados los SdeP a analizar. Cuando la tarea que se aborda es el modelado, basta con tomar un sistema por cada uno de los bloques, puesto que será luego en la simulación que la información de todos los bloques se integre en el sistema total. Aquí no se marcarán los SdeP, puesto que es evidente que son dos: el SdeP Reactor: Lado de la Masa Reactiva y el SdeP Chaqueta: Lado de la Chaqueta.

Paso 4. *Aplicar el Principio de Conservación sobre cada uno de los SdeP.* Este paso pide formular los balances de materia y energía que permitan obtener expresiones para las dinámicas básicas del proceso. Teniendo en cuenta los SdeP ya descritos, se obtiene un modelo a partir de un balance de masa total, uno del componente A y los balances de energía tanto del lado de la masa reactiva como del lado chaqueta. Los efectos térmicos de la agitación son insignificantes debido a la baja viscosidad del fluido reactivo.

SdeP Lado de la Masa Reactiva

Balance de Masa Total: Se comienza con un balance total de masa en el lado:

$$\frac{dM}{dt} = F_0\rho_0 - F\rho \tag{7.1}$$

donde M es la masa total contenida en el interior del reactor, F_0 es el flujo volumétrico de entrada, ρ_0 es la densidad del fluido que se alimenta al reactor y F y ρ el flujo volumétrico a la salida y la densidad del fluido de salida, respectivamente. Nótese la de la equivalencia $\overset{\bullet}{m} = F * \rho$. Se considera que a la descarga existe una válvula de control, con lo cual F se puede reemplazar por su equivalencia: $F = \frac{C_v\sqrt{g}}{A_T}L^{1/2}$ para este tipo de elementos. Además, al desarrollar el diferencial de la masa total como $M = V * \rho = A_T * L * \rho$, se obtiene la ecuación diferencial de la dinámica del nivel L considerando que el área del tanque y la densidad no están cambiando:

$$\frac{dL}{dt} = \frac{1}{A_T}F_0 - \frac{C_v\sqrt{g}}{A_T}L^{1/2} \tag{7.2}$$

con A_T es el área transversal del tanque, C_v es el coeficiente de descarga de la válvula que está aguas abajo del reactor y g la constante gravitacional.

Balance de Masa por Componente: Como hay transformación de la materia (está ocurriendo una reacción química de primer orden), se toma un balance de materia para el componente A,

$$\frac{dM_A}{dt} = F_0C_{A0}\mathfrak{M}_A - FC_A\mathfrak{M}_A + r\mathfrak{M}_A \tag{7.3}$$

con M_A la masa total del componente A en el reactor, C_{A0} la concentración de reactivo en el flujo de entrada, $\mathfrak{M}_A$ la masa molecular de A y r la velocidad de conversión de A a B. Nótese que a diferencia de los Balances de Masa y Energía en Estado Estacionario, aquí se aprovecha que se conoce la relación estequiométrica de la reacción $A \rightarrow B$, para no tomar un balance por componente para B. Además, es posible en este punto contar con una expresión para la velocidad de la reacción, que en este caso se toma tipo Arrhenius: $r = k_0C_Ae^{\frac{E_a}{RT}}$. Si además se desarrolla el diferencia de masa total de A en el proceso como: $M_A = A_T * L * \rho * C_A$, y se reemplaza todo lo previo, se llega a la dinámica de la concentración de A, C_A:

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{F_0}{A_TL}C_{A0} - \frac{C_v\sqrt{g}}{A_TL^{1/2}}C_A - k_0C_Ae^{\frac{E_a}{RT}} - \frac{1}{L}C_A\frac{dL}{dt} \tag{7.4}$$

con k_0 la constante de frecuencia de la ley de Arrenhius, E_a la energía de activación, R la constante universal de los gases y T la temperatura del fluido que está adentro del reactor.

Balance de Energía Total: Finalmente se realiza un balance de energía térmica sobre el mismo SdeP, recordando lo dicho arriba de la equivalencia $\overset{\bullet}{m} = F * \rho$.

$$\frac{dE_{Total}}{dt} = F_0\rho_0\hat{H}_0 - F\rho\hat{H} + r\Delta\bar{H}_R + \dot{Q} - \dot{W} \tag{7.5}$$

donde E_{Total} es la energía total del SdeP, $\hat{H}_0$ y $\hat{H}$ son las entalpías por unidad de masa de las corrientes de entrada y salida respectivamente, $\Delta\bar{H}_R$ es el calor de reacción por *gmol* del producto, $\dot{Q}$ es el calor por unidad de tiempo liberado por la reacción (es una reacción exotérmica) y $\dot{W}$ es el trabajo realizado por la masa reactiva sobre los alrededores. Reemplazando las ecuaciones

constitutivas y una ecuación para la transferencia de calor se llega a la dinámica de la temperatura del fluido dentro del tanque T:

$$\begin{aligned}\frac{dT}{dt} = \frac{1}{C_p \rho A_T L} & \left[F_0 \rho C_p \left(T_0 - T_r\right)\right. \\ & -C_v \sqrt{g} L^{1/2} \rho C_p \left(T - T_r\right) - k_0 C_A e^{\frac{E_a}{RT}} A_T L \Delta \bar{H}_R \\ & \left.-U A_j \left(T - T_j\right) - C_p \rho A_T T \frac{dL}{dt}\right]\end{aligned} \tag{7.6}$$

con A_j el área de transferencia de calor entre el fluido en la chaqueta y la masa reactiva en el interior del reactor, T_0 es la temperatura de entrada del flujo de alimento, C_p la capacidad calorífica a presión constante del fluido adentro del reactor, T_r la temperatura de referencia y U el coeficiente global de transferencia de calor entre la masa reactiva y el fluido de servicio que va por la chaqueta.

Con todos los balances ya realizados en el primer Sistema de Proceso, se pasa al segundo SdeP. Nótese que no se realizó Balance de Energia Mecánica porque se asume que los caudales de entrada y salida son datos o parámetros a cambiar en cada simulación.

SdeP Lado de la Chaqueta

Balance de Masa Total: No resulta complejo puesto que no existe acumulación de masa en la chaqueta considerando que el fluido térmico es un líquido (incompresible), por lo cual el caudal de entrada es idéntico al caudal de salida. Ese balance es trivial: lo que entra es igual a lo que sale: $0 = F_{0j} \rho_{0j} - F_j \rho_j$.

Balance de Masa por Componente: Como no hay interacción másica en este sistema, no vale la pena realizar este balance, puesto que no tiene sentido al no existir cambios de concentración en el fluido que circula por la chaqueta.

Balance de Energía Total: Finalmente se hace un balance de energía térmica en el SdeP del lado de la chaqueta, que resulta ser el único balance informativo para el modelo:

$$\frac{dE_{Total,j}}{dt} = F_{0j} \rho_{0j} \hat{H}_{0j} - F_j \rho_j \hat{H}_j + \dot{Q} - \dot{W} \tag{7.7}$$

con $E_{Total,j}$ la energía total en el SdeP de la chaqueta, $\hat{H}_{0j}$ y $\hat{H}_j$ las entalpías por unidad de masa de las corrientes de entrada y salida de la chaqueta respectivamente. Si se considera que no hay efectos de flujo de trabajo ($\dot{W} = 0$) y que el flujo de calor se puede expresar en función del área de transferencia de calor entre la chaqueta y el interior del reactor (A_j), tomando un coeficiente global de transferencia de calor (U) y un diferencial simple de temperatura, se llega a la dinámica de la temperatura del fluido refrigerante T_j:

$$\frac{dT_j}{dt} = \frac{1}{V_j \rho_j C_{pj}} \left[F_j \rho_j \left(\bar{H}_{0j} - \bar{H}_j\right) + U A_j \left(T - T_j\right)\right] \tag{7.8}$$

en la que V_j es el volumen de la chaqueta, $\bar{H}_{0j}$ y $\bar{H}_j$ son las entalpías por unidad de masa de las corrientes de entrada y salida de la chaqueta respectivamente, ρ_j la densidad del fluido refrigerante y C_{pj} la capacidad calorífica a presión constante del mismo fluido.

Paso 5. *Seleccionar entre las Ecuaciones Dinámicas de Balance (EDB) aquellas con información valiosa para cumplir con el objetivo del modelo.* Puede considerarse como dinámicas las variables C_A y T, para lo cual debería realizarse algún tipo de simplificación en el modelo. Este tipo simplificaciones a los modelos de proceso son frecuentes para reducir el orden del modelo dada la relevancia de algunos de sus estados, y soportados en la finalidad del modelo.

Paso 6. *Definir para las EDB esenciales, los parámetros, las variables y las constantes conocidas en cada SdeP.* En este paso es crucial identificar cuales variables son de entrada (variables manipuladas y perturbaciones al sistema), cuales son de salida (variables medidas) y cuáles variables serán el estado del sistema.

La asignación de las variables de estado resulta evidente de acuerdo a lo discutido. Se puede apreciar de las ecuaciones del modelo que: L, C_A, T y T_j son las variables que describen completamente el proceso, mientras que F_0 y T_{0j} se pueden elegir como variables manipuladas. Entre los parámetros del proceso asociados con las sustancias involucradas (reactivos y fluido de servicio) están: calor de reacción $\Delta\bar{H}_R$, capacidad calorífica C_p y densidad del fluido del proceso ρ, capacidad calorífica C_{pj} y densidad del fluido refrigerante ρ_j, constante de frecuencia de la ley de Arrenhius k_0 y energía de activación E_a de la reacción química. Por su parte, los parámetros asociados con el equipo y su operación son: Volumen V, concentración de reactivo en la entrada C_{A0}, temperatura de entrada del flujo de alimento T_0, flujo de servicio por la chaqueta T_j, área de transferencia entre la chaqueta y la masa reactiva A_j y el coeficiente global de transferencia de calor U. La única constante existente es la constante universal de los gases R, cuyo valor se halla en tablas para diferentes sistemas de unidades.

Paso 7.*Hallar ecuaciones constitutivas que permitan calcular en cada SdeP el mayor número de parámetros.* En este caso, y por simplicidad, se considera que casi todos los parámetros son de valor constante, por lo que no es necesario contar con ninguna ecuación constitutiva. Para el caso de estudio, los parámetros se muestran en la Tabla de la fuente referenciada arriba. En lo que concierne al diseño del equipo, se elige un reactor con volumen de masa reactiva de $V = 2,4069m^3$ y tiempo de residencia $\tau_{res} = 15min$. En [Alvarez, 2012] se muestra el estado estacionario para este equipo.

Paso 8. *Verificar los Grados de Libertad del modelo ($GL = N^o$ Ecuaciones - N^o Incógnitas).* Como ya se mencionó arriba, cuando se realizan Modelos Dinámicos del Proceso los grados de libertad se cuentan con todas las incógnitas y todas las ecuaciones disponibles, tanto las diferenciales como las algebraicas. A diferencia de los Balances de Materia y Energía en Estado Estacionario, en los que se espera tener un (1) grado de libertad para asignar la base de cálculo, en los Modelos Dinámicos de Proceso se espera tener cero (0) grados de libertar de modo que se pueda realizar la solución de todo el sistema de ecuaciones.

Paso 9:*Obtener el modelo computacional o solución del modelo matemático.* Se trata en este paso de buscar la mejor manera de solucionar el sistema de ecuaciones que representan el modelo del proceso. Por lo tanto, la elección de la plataforma computacional, asi como de los algoritmos de solución del sistema algebráico-diferencial, queda por cuenta del modelador. En el siguiente apartado se mostrará la simulación del modelo obtenido usando Matlab® y Simulink®.

Paso 10. *Validar el modelo para diferentes condiciones y evaluar su desempeño.* La validación del modelo no se realizó en este trabajo, puesto que ya está reportado como modelo validado en varias publicaciones.

Bibliografía

Aguirre, J. Ingeniería de procesos químicos. Un acercamiento. Centro de publicaciones Universidad Nacional sede Medellín. 2004.

Alvarez, H. Introducción al diseño simultáneo de proceso y control. EAE-Berlín. 2012.

Alvarez, H., Correa, R. y Lamanna, R. Una propuesta taxonómica para los sistemas de control. DYNA No. 135. Revista de la Facultad de Minas. 2002.

Angel, A. y Yepes, M. Modelación, simulación y una propuesta de control para la producción de resina alquídica en una planta piloto de Andercol S.A. Trabajo Dirigido de Grado, Ingeniería de Control. Facultad de Minas. 2004.

Angel, A., Yepes, M. and Alvarez, H. Modeling and control of a polymerization pilot plant. Memoriasl XI Congreso Latinoamericano de Control Automático. Cuba. 2004.

Arnold, V. Ordinary differential equations. Springer-Verlag. 1992.

Bequette, B. Process dynamics, modeling, analysis and simulation. Prentice Hall. 1998.

Bird, R.B., Stewart, W.E. and Ligthfood, E.N. Transport phenomena. John Wiley & Sons. 2002.

Camacho, E. and Bordons, C. Model predictive control in the process industry. Springer. 1995.

Cuenca, J. Notas clase. Curso de Termodinámica. 1985.

Felder, R.M. y Rousseau, R.W. Principios elementales de los procesos químicos. Segunda Edición. Editorial educativa, 1991.

Gu, E. Nonlinear systems analysis and modeling. En: System modeling and computer simulation. Editado por Naim A. Kheir. Marcel Dekker Inc. 1995.

Hangos, K. and Cameron, I. Process modelling and model análisis. Academic Press. 2001.

Himmelblau, D. y Bischoff, K. Análisis y simulación de procesos. Reverté. 1976.

Husain, A. Chemical process simulations. Halsted press. 1986.

Levenspiel, O. Chemical reaction engineering. John Wiley & Sons. 1962.

Lewis, J. Modeling engineering systems. PC-Based techniques and design tools. Hightext publications. 1994.

Lindskog, P. Methods, algorithms and tools for system identification based on prior knowledge. PhD thesis, Linkoping Studies in Science and Technology Dissertation No. 436. Linkoping University,

Sweden. 1996.

Ljung, L. System identification. Theory for the user. Prentice-Hall. 1987.

Luyben, W. Process modeling, simulation and control for chemical engineers. McGraw-Hill. 1990.

McAdams, W. Heat transmission. McGraw-Hill. 1954.

Ogunnaike, B. and Ray, W. Process dynamics, modeling and control. Oxford university press. 1994.

Perry, R. (Editor in chief). Perry´s Chemical Engineer´s Handbook. McGraw-Hill. 1984.

Reklaitis, G.V. y Schneider, F. Balances de materia y energía. Editorial Interamericana, 1986.

Smith, C. and Corripio, A. Principles and practice of automatic process control. John Wiley and Sons. 1997

Streeter, V.L., Wyley, E. y Bedford, K. Mecánica de fluidos. McGraw-Hill. 2000.

Treybal, R. Mass-transfer operations. McGraw-Hill.1980.

Vidyasagar, M. Nonlinear systems analysis. Prentice-Hall. 1993

Walas, S.M. Chemical process equipment selection and design. Butterworths. 1988.

Williams, E. and Johnson, C. Stoichiometry for chemical engineers. McGraw-Hill. 1958.

Williamson, I.M. Computing properties of saturated steam. Chemical Engineering, may 15, 1972.